

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

На правах рукопису

Фуч Уляна Василівна

УДК 667.621.6+678.74+67.08

**Коолігомеризація в емульсії суміші ненасичених
вуглеводнів побічних продуктів піролізу**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник –
доктор технічних наук,
професор **Дзіняк Б.О.**

*Ідентичність усіх примірників
дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
В.о. вченого секретаря
спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07*

Скорохода В.Й.

Львів – 2016

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ З РІДКИХ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ НАФТОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	10
1.1. Побічні продукти нафтопереробки.....	10
1.2. Методи одержання НПС.....	12
1.3. Технологічні методи проведення ініційованої коолігомеризації.....	17
1.4. Теоретичні основи та механізм процесу емульсійної коолігомеризації.....	23
1.5. Застосування коолігомерів.....	31
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	34
2.1. Основні фізико-хімічні характеристики сировини та матеріалів.....	34
2.2. Методика проведення експериментів.....	42
2.3. Методики проведення аналізів.....	44
РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C ₉ В ЕМУЛЬСІЇ ПЕРШОГО РОДУ	50
3.1. Вплив природи, концентрації ініціатора та температури процесу емульсійної коолігомеризації на вихід і фізико-хімічні властивості НПС.....	50
3.2. Вплив природи та концентрації емульгатора на вихід та основні фізико-хімічні властивості коолігомерів	58
3.3. Вплив інтенсивності перемішування на процес коолігомеризації	

ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії	64
3.4. Вплив тривалості процесу на вихід і властивості НПС.....	66
3.5. Вплив співвідношення компонентів на вихід фізико-хімічні властивості НПС.....	67
3.6. Вивчення впливу природи розчинника на вихід і характеристики коолігомерів отриманих емульсійною коолігомеризацією.....	69
3.7. Вплив характеристик дисперсійного середовища (вміст кисню) на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів.....	75
3.8. Використання «емульсійної води», побічного продукту виробництва ПВХ, як дисперсійне середовище.....	76
3.9. Визначення розміру частинок водно-вуглеводневої емульсії.....	79
3.10. Дослідження коолігомеризації суміші мономерів, що моделює склад фракції C_9	82
РОЗДІЛ 4. КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ СУМІШІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C_9 В ЕМУЛЬСІЇ ДРУГОГО РОДУ	92
4.1. Визначення оптимальної концентрації емульгаторів другого роду....	92
4.2. Вплив співвідношення [дисперсна фаза] : [дисперсійне середовище] на фізико-хімічні властивості коолігомерів.....	94
4.3. Дослідження впливу температури процесу емульсійної коолігомеризації другого роду на вихід і основні властивості НПС.....	98
4.4. Вплив інтенсивності перемішування на процес коолігомеризації в емульсії другого роду.....	99
4.5. Дослідження молекулярно-масового розподілу коолігомерів.....	100
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА КООЛІГОМЕРІВ.....	103

5.1. Технологічна схема процесу коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9	103
5.2. Матеріальний баланс процесу коолігомеризації в емульсії.....	105
5.3. Технологічні аспекти виробництва коолігомерів емульсійним методом	108
5.4. Дослідження складу фракції C_9 та одержаних коолігомерів.....	109
ВИСНОВКИ.....	116
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	118
ДОДАТКИ.....	132

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- НПС – нафтополімерна смола
ВС – вуглеводневі смоли
ВПС – важка піролізна смола
РППП – рідкі побічні продукти піролізу
ДЦПД – дициклопентадієн
ПАР – поверхнево-активна речовина
ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс
ПГПР – полігліцерол полірицинолеат
ККМ – критична концентрація міцелоутворення
ПМЧ – полімерно-мономерні частинки
ММР – молекулярно-масовий розподіл
ГПБ – гідропероксид бензоїлу
ЙМШ – йодометрична шкала
ПВ – пероксид водню
ПК – персульфат калію
ПБ – пероксид бензоїлу
ПВХ – полівінілхлорид
ПФЕ – повнофакторний експеримент

ВСТУП

При виробництві етилену і пропілену – важливих мономерів органічного синтезу, утворюється значна кількість побічних продуктів піролізу нафтохімічної сировини. Залежно від складу вихідної сировини кількість рідких побічних продуктів піролізу (РППП) складає 20-40 % мас. Тому питання кваліфікованого перероблення РППП, зокрема вуглеводневої фракції C_9 , є важливою науково-технічною задачею.

Одним з основних напрямів використання РППП є отримання на їх основі суміші коолігомерів та олігомерів, відомих як нафтополімерні смоли (НПС). Для кожного з промислових методів виробництва коолігомерів (термічна, ініційована й каталітична олігомеризація) властивою є низка недоліків. Тому, актуальною задачею є розроблення низькотемпературної технології одержання коолігомерів, що передбачає проведення коолігомеризації реакційноздатних мономерів фракції C_9 у водному середовищі з використанням емульгаторів, що дозволяє знизити енергозатратність процесу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» - «Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів». Робота проводилась в межах науково-дослідної роботи «Технологія одержання коолігомерів на базі суміші вуглеводнів побічних продуктів нафтопереробки», номер державної реєстрації № 0114U001245.

Метою роботи є розроблення основ технології перероблення рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену методом емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 .

Завдання досліджень:

- встановити основні закономірності емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену в присутності ініціаторів різної природи та емульгаторів аніонного і неіоногенного типів (1-го і 2-го роду);
- вивчити вплив основних чинників (природи та концентрації ініціаторів, об'ємного співвідношення фаз, температури, тривалості реакції, інтенсивності перемішування, природи і концентрації емульгаторів, природи розчинників та дисперсійного середовища) на вихід і фізико-хімічні характеристики НПС;
- встановити оптимальні технологічні параметри процесу емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену;
- визначити орієнтовний склад отриманих НПС;
- розробити принципову технологічну схему процесу емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 .

Об'єкт дослідження – коолігомеризація ненасичених вуглеводнів C_8 - C_{10} .

Предмет дослідження – емульсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 – побічного продукту виробництва етилену.

Методи дослідження.

Експериментальні результати роботи одержано із використанням наступних методів дослідження: фізичних (визначення температури розм'якшення, молекулярної маси, показника кольору, густини, в'язкості, розчинності); хімічних (визначення бромного числа, поверхневого натягу, розміру частинок емульсії (міцел)); фізико-хімічних (газорідинна хроматографія, ІЧ-спектроскопія).

Наукова новизна одержаних результатів:

На основі результатів експериментальних досліджень вперше:

- емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену одержано коолігомери, які характеризуються низьким показником кольору;
- доведено, що коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в емульсії найефективніше перебігає за критичної концентрації міцелоутворення емульгатора;
- показано, що використання неіоногенних емульгаторів дозволяє одержувати коолігомери з вищою молекулярною масою, ніж при використанні аніоноактивних емульгаторів;
- встановлено, що одержані коолігомери містять у своєму складі, в основному, ланки стирену та його похідних.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено спосіб одержання коолігомерів емульсійною коолігомеризацією суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ – побічного продукту піролізу виробництва етилену з використанням ініціаторів різної природи. Встановлено оптимальні технологічні параметри процесу емульсійної коолігомеризації. Запропоновано принципову технологічну схему процесу.

За результатами випробовувань зразків коолігомерів, проведених у лабораторії ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.), встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 «Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична» та можливість використання як заміника олії у лакофарбовій промисловості.

Особистий внесок здобувача є основним на всіх етапах досліджень і полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці завдань дослідження, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів, участі в обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів дослідження, формулюванні основних

положень і висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є визначальним на всіх етапах досліджень. Формулювання мети роботи, завдань дослідження та висновків, аналіз та узагальнення результатів досліджень здійснювали спільно з науковим керівником – д.т.н., професором Дзіняком Б.О. Розроблення методик досліджень, планування етапів виконання роботи, аналіз результатів досліджень, формулювання основних положень і висновків здійснювали спільно з к.т.н., доцентом Субтельним Р.О.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних і науково-технічних конференцій: VII Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2013 р.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2013 р.); III Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених і студентів з фундаментальних проблем хімії (м. Харків, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.); The European Scientific and Practical Congress «Global scientific unity 2014» (Prague, 2014); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування» (м. Херсон, 2015 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 13 наукових публікаціях: 5 статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних, та 8 тезах доповідей на наукових конференціях.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ З РІДКИХ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ НАФТОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

1.1. Побічні продукти нафтопереробки

Вихідною сировиною для синтезу нафтополімерних смол (НПС) є фракції, які виділяють із продуктів піролізу рідкої і газоподібної нафтової сировини, а також деякі продукти каталітичного і термічного крекінгу, які містять ненасичені вуглеводні. Можливе використання суміші ненасичених вуглеводнів, а також побічних продуктів, які утворюються при виробництві мономерів, і не знайшли кваліфікованого використання [1].

Одним із основних процесів нафтопереробної промисловості є піроліз, завдяки якому отримують близько 75 % нафтохімічних продуктів [2].

В даний час піролізом вуглеводневої сировини різного походження (газ, прямогонний бензин, широка фракція легких вуглеводнів та ін.), в основному, одержують етилен, пропілен та бутилен [3].

У процесі піролізу поряд з основними продуктами утворюються значні кількості (20-40 %) рідких побічних продуктів піролізу (РППП) [4]. Їх використовують для одержання нафтополімерних (вуглеводневих) смол (ВС). Для синтезу ВС доцільно використовувати сировину, яка містить не менше 30 % мас. ненасичених реакційноздатних вуглеводнів – смолоутворювальних компонентів.

РППП – це суміш великої кількості ненасичених і насичених вуглеводнів C_5-C_{14} : ациклічних і аліциклічних алкенів та дієнів (ізопрен, диметил–бутадиєн, циклопентадиєн, дициклопентадиєн (ДЦПД), піперилєн тощо), ароматичних (бензен, толуєн, ксилен і його похідні), вінілароматичних (стирен, метилстирен, вінілтолуєн, інден, метиліндени), конденсованих (нафталін, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен) тощо.

Рідкі продукти піролізу підрозділяють на піроконденсат (піробензин, легка смола піролізу) і важку піролізну смолу (ВПС). Температура кипіння

піроконденсату – 473 К, а ВПС – понад 473 К. Реалізовані в промисловості процеси передбачають виділення з піроконденсату наступних фракцій: С₅, бензен-толуен-ксиленової або бензен-толуенової, С₉. З важкої смоли виділяють нафталіновий концентрат, алкілнафталінову, аценафтенову, флуоренову і антрацен-фенантренову фракції. Залежно від виду сировини і умов піролізу, виходи окремих фракцій та їх склад значно змінюються. Так, при піролізі газойлю, порівняно з піролізом газоподібних вуглеводнів і бензину, різко збільшується вихід рідких продуктів, в першу чергу важкої смоли, а в піроконденсаті зменшується вміст ароматичних вуглеводнів з температурою кипіння до 473 К [5,6].

Для одержання світлих НПС використовують легку піролізну смолу, а також окремі фракції, що мають вузький інтервал температури кипіння: фракція С₅ (303 – 343 К), фракція С₅-С₉ (303 – 473 К), фракція С₈ (403 – 423 К), фракція С₈-С₉ (403 – 473 К), фракція С₉ (423 – 473 К). Оскільки фракція С₆-С₇ (343 – 403 К) містить малу кількість дієнів (3-5 % мас.), переважно аліфатичного складу, то для отримання НПС її не використовують. Високий вміст дієнових вуглеводнів збільшує колірність смоли, що суттєво обмежує її використання [7].

У фракціях С₈-С₉ концентруються алкенілароматичні вуглеводні і дициклопентадієн. Залежно від режиму піролізу бензинових фракцій концентрація основних компонентів фракції С₉ може коливатися в наступних межах (% мас.): 5,0 – 18,0 стирену; 2,0 – 6,0 α-метилстирену; 2,0 – 4,0 β-метилстирену; 5,0 – 13,0 ДЦПД; 10,0 – 15,0 вінілтолуенів; 6,0 – 10,0 індену і 1,5 – 3,0 етилтолуенів [8].

ВПС є сумішшю конденсованих алкіл- та алкенілароматичних вуглеводнів. Характеристика ВПС: густина 1003 – 1140 кг/м³, молекулярна маса 276 – 334, коксованість 9,8 – 22,4 %, містить біциклічні, трициклічні та поліциклічні ароматичні вуглеводні – 51,0 – 67,0 %, а також смоли й асфальтени – 24,0 – 39,0 %. ВПС містить велику кількість висококиплячих вуглеводнів з алкільними замісниками, в тому числі конденсованих. Її

використовують для виробництва темних вуглеводневих смол та пластифікаторів [9].

Розширити сировинну базу і асортимент НПС можна за рахунок використання побічних продуктів і відходів, які не знаходять кваліфікованого застосування. До них відносять кубові залишки розкладу диметилдіоксану, відомий під назвою «зелене масло», і кубові залишки ректифікації стирену [10, 11].

1.2. Методи одержання НПС

Для одержання коолігомерів використовують як радикальну (термічну та ініційовану), так і іонну (каталітичну) коолігомеризацію. За кордоном переважну частину коолігомерів отримують каталітичною коолігомеризацією [12].

Вибір методу коолігомеризації визначається задачами, які ставляться при здійсненні процесу. Наприклад, отримання коолігомеру певної молекулярної маси чи молекулярно-масового розподілу, вимогами до отримуваного продукту, природою компонентів реакційної системи процесу чи технологічними потребами [13].

Синтез коолігомерів у промисловості здійснюють за періодичною чи безперервною технологічною схемою коолігомеризації ненасичених вуглеводнів, які містяться у вихідних фракціях.

Каталітична коолігомеризація. Каталітична коолігомеризація широко використовується для одержання нафтополімерних смол і є найрозповсюдженішим методом одержання в країнах Західної Європи та США [14].

НПС синтезують методами катіонної та іонно-координаційної коолігомеризації.

Каталітичну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів побічних продуктів піролізу проводять за катіонним типом, використовуючи як гомогенні так і гетерогенні каталізатори. Як каталізатори застосовують речовини з електрофільними властивостями (кислотної природи): кислоти

Бренстеда (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HF , HBr , *p*-толуенсульфо кислота та ін.), каталізатори Фріделя-Крафтса – галогеніди металів (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4), каталізатори Циглера–Натта ($\text{R}_3\text{Al–TiCl}_4$, $\text{R}_2\text{Zn–AlCl}_3$, $\text{AlCl}_3\text{–R}_3\text{Al–TiCl}_4$) та ін. [15, 16].

Особливої уваги заслуговують каталітичні комплекси на основі AlCl_3 та органічних естерів. Відомий процес отримання ВС коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з використанням каталітичних комплексів алюміній хлориду з етилацетатом у середовищі ксилену, в результаті якого одержують продукт з виходом (57,0 % мас.) і молекулярною масою (1370), проте з високим показником кольору (100 мг I_2 /100 мг) [17].

У роботі [18, 19] встановлено, що гомогенні каталізатори є універсальними в процесах одержання НПС, у їх присутності коолігомеризуються мономери різних типів, що містяться у вуглеводневій фракції C_9 .

Авторами [20], вивчено вплив гетерогенних каталізаторів на коолігомеризацію вуглеводнів фракції C_9 і з'ясовано, що активовані глини (палигорськіт, бентонітова глина) є ефективнішими, ніж активовані природні та синтетичні цеоліти. Визначено, що найбільшою мірою на властивості одержаного коолігомеру впливає температура колігомеризації, хоча, помітний вплив мають концентрація каталізатора і тривалість процесу.

Використання кислот Льюїса для синтезу НПС пов'язане з труднощами технологічного характеру: чутливість каталізатора до вмісту вологи, висока корозійна агресивність та ін. Проте, використання таких комплексів дозволяє синтезувати продукт з високим виходом, а коолігомери характеризуються відмінними фізико-хімічними показниками [21].

Використання каталізаторів Бренстеда значно ускладнюється через труднощі вилучення з коолігомеризату високомолекулярних сульфо кислот та естерів, які сприяють утворенню стійких емульсій [22].

Вихідна сировина, при використанні каталізаторів Фріделя–Крафтса, повинна бути ретельно очищена від води, через те, що зі збільшенням вмісту вологи різко зменшується вихід коолігомеру та погіршується показник

кольору. Підвищення температури, як правило, сприяє збільшенню виходу коолігомеру, однак веде до зменшення його молекулярної маси і підвищення показника кольору [23].

Аналізуючи вищенаведену інформацію визначено основні недоліки каталітичної коолігомеризації: складне апаратурне оформлення процесу, корозійно-активні ініціатори, а також необхідність додаткового відмивання готового продукту від каталізатора. До недоліків каталітичної коолігомеризації також слід віднести складність технологічної схеми (необхідність двох додаткових стадій: приготування каталітичного комплексу та очищення НПС від продуктів його розпаду). Вихідна сировина для цього процесу має бути осушеною, оскільки наявність води руйнує каталітичний комплекс, і, крім того, потрібні спеціальні заходи для запобігання корозії устаткування і комунікацій [24].

Тому, велике значення має підбір каталітичної системи, яка і забезпечує максимальну конверсію мономерів. В останні роки перспективним напрямом є створення каталітичних систем, котрі володіють суперкислотними властивостями [18].

Отже, каталітичний спосіб одержання ВС дозволяє зменшити час і температуру процесу порівняно з термічною коолігомеризацією. Широкий вибір каталізаторів із різноманітними властивостями дає можливість виробництва НПС на установках малих і середніх потужностей [25].

Термічна коолігомеризація. Термічна коолігомеризація - це бімолекулярна реакція, що протікає за радикально-ланцюговим механізмом. Під впливом температури проходить активація молекули вуглеводню, яка дисоціює на гідроген (H) та радикал, останній частіше приєднується за подвійним зв'язком до недисоційованої молекули [7].

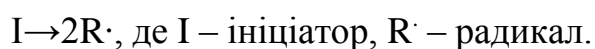
Термічна коолігомеризація мономерів фракції C_9 проходить при надлишковому тиску (до 1,2 МПа) і при температурі 473-563 К впродовж 2 – 7 годин. З допомогою цього методу одержують, переважно, циклопентадієнові смоли, а також стирен-інденову смолу, піропласт, піропласт – 2. Термічна коолігомеризація характеризується відносно

низьким виходом цільового продукту. Перевагою цього способу є просте технологічне оформлення процесу і відсутність корозійно-активних речовин. Недоліком продукту, синтезованого термічним способом, є низька молекулярна маса, низька температура розм'якшення і високий показник кольору [26]. Оскільки вихід коолігомеру, одержаного цим методом, є невисокий, то останнім часом його все менше використовують в дослідницьких роботах.

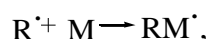
Порівнюючи коолігомери, отримані на основі ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , встановлено, що продукти, одержані ініційованою коолігомеризацією, мають вищу молекулярну масу і нижчий показник кольору, ніж коолігомери одержані термічною коолігомеризацією. А вихід і показники НПС, такі як, бромне число і розчинність в уайт-спіриті – практично однакові для коолігомерів, одержаних обома методами [27].

Ініційована коолігомеризація. У процесі ініційованої коолігомеризації формування коолігомерів відбувається за вільно-радикальним механізмом [28]. Радикали утворюються завдяки розриву одинарного зв'язку або перенесенням електрону на йон або з йону. Механізм, властивий для ініційованої коолігомеризації, складається з наступних стадій:

I. Стадія ініціювання – складається з двох реакцій. Перша полягає в утворенні вільних радикалів у результаті тих чи інших реакцій, основна з яких – гомолітичний розпад молекули ініціатора на два радикали:



Друга реакція – стадія ініціювання, приєднання утвореного радикалу до молекули мономеру з утворенням ініційованої частинки наростаючого ланцюга (активного центру):

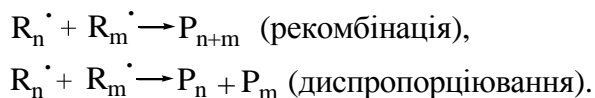


де, M – молекула мономеру.

II. Ріст ланцюга відбувається приєднанням молекули мономеру до активного центру:



III. У деякий момент реакції відбувається обривання ланцюга в результаті бімолекулярної реакції між радикалами: два радикали реагують між собою шляхом рекомбінації або шляхом диспропорціювання:



Обрив ланцюга також може відбуватися внаслідок сумісних реакцій рекомбінації та диспропорціювання [29]. Макрорадикали можуть брати участь у різних реакціях обривання ланцюга, в яких стабілізація даного активного центру супроводжується виникненням нового вільного радикалу. До цих процесів належать: перенесення кінетичного ланцюга на розчинник або домішку, мономер чи коолігомер [30]. Механізм процесу коолігомеризації суттєво залежить від природи використовуваного розчинника. В цьому випадку до елементарних реакцій в кінетичній схемі додається реакція передачі ланцюга на розчинник. При цьому залежно від природи утвореного радикала розчинника і значень константи передачі ланцюга через його молекулу по-різному змінюються швидкість і ступінь коолігомеризації. Розчинники (насичені вуглеводні) – циклогексан, гексан та гептан, мають високі константи передачі ланцюга і утворюють активні алкільні радикали, що призводить до утворення коолігомерів з низькою молекулярною масою при високій швидкості реакції. Такий розчинник, як бензен – має низьку константу передачі ланцюга, проте може утворювати неактивні комплекси з радикалами ініціатора, що сприяє утворенню високомолекулярного коолігомеру. Чим вища константа передачі ланцюга на розчинник, тим нижча середня молекулярна маса коолігомеру і його молекулярно-масовий розподіл.

Використання, при термічному ініціюванні, спеціальних ініціаторів радикальної коолігомеризації дозволяє ефективніше регулювати швидкість процесу та якість одержуваних продуктів [31].

Як ініціатори для синтезу коолігомерів використовують: гідропероксиди (трет – бутил, ізопропіл, ацетил, гідропероксид ізопропілбензен (кумол)); пероксиди алкілів (пероксид трет – бутил,

ізопропілбензол), пероксиди арилів (пероксиди ацетил, бензоїл); перестери і перкарбонати (трет – бутил – пербензоат). Також проведені дослідження, в яких ініціаторами радикальної коолігомеризації є олігомерні пероксиди [32].

1.3. Технологічні методи проведення ініційованої коолігомеризації

Коолігомеризація в розчині. Це спосіб проведення коолігомеризації, при якому вихідний мономер (суміш мономерів) знаходиться в рідкій фазі розчинений у відповідному розчиннику. У випадку коолігомеризації фракції C_9 мономером є суміш реакційноздатних ненасичених вуглеводнів, а розчинником – вуглеводні, що не беруть участі в реакції. Вихідними компонентами процесу є: мономер, ініціатор та розчинник. При цьому, коолігомер може розчинятися, або не розчинятися в цьому ж розчиннику (гомо- чи гетерофазні системи). Основна роль розчинника – зниження в'язкості системи, що забезпечує ефективність перемішування реакційної системи і відведення надлишкового тепла. Інтенсивне перемішування забезпечує стаціонарний тепловий режим, а відтак і високу швидкість реакції. Залежно від природи розчинника змінюється молекулярна маса і молекулярно-масовий розподіл коолігомеру [33]. Оскільки процес коолігомеризації ініціюється радикалами, велика кількість використовуваних розчинників, як вже зазначалося вище, беруть участь в процесах передачі ланцюга.

Традиційні ініціатори, які використовують в промисловості (наприклад гіпериз) не забезпечують високих виходів цільового продукту, тому здійснюється пошук нових ініціюючих систем [34, 35].

В роботі [36], сировиною для отримання коолігомерів є ненасичені вуглеводні фракції C_9 рідких продуктів піролізу (РППП) дизельного палива, а як ініціатори використовувались термостабільні олігоестери з первинно-третинними діалкілперокси групами, які характеризуються високою стабільністю і меншою токсичністю, порівняно з низькомолекулярними ініціаторами. В результаті одержано коолігомери із задовільним виходом (до 28,0 % мас.) та хорошими фізико-хімічними показниками.

Дослідження основних закономірностей ініційованої пероксидами коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ РППП дизельного палива наведено в роботі [37]. В результаті дослідження встановлено, що підвищення температури реакції, концентрації ініціатора та тривалості процесу позитивно впливає на процес ініційованої коолігомеризації. Одержано коолігомери з високим виходом (до 40,0 % мас.) та задовільними фізико-хімічними показниками.

У роботі [38] синтез НПС здійснюють методом радикально-ініційованої коолігомеризації, яка дозволяє знизити температуру процесу до 323-423 К у порівнянні з термічною коолігомеризацією. Використання ініціаторів з функціональними групами дозволяє отримувати нафтополімерну смолу з відповідними групами, що дозволяє регулювати їх фізико-хімічні властивості. Як ініціюючі системи, для зниження пожежо- і вибухонебезпечності процесу, використовують діазоамінобензен та пероксид циклогексанону.

Відмінністю ініційованої коолігомеризації від каталітичної є те, що вміст води навіть до 0,5 % не має істотного впливу на вихід і якість вуглеводневих смол. Ініційована коолігомеризація енергетично більш вигідна і протікає при нижчих температурах (393 – 413 К), а також забезпечує отримання НПС з низьким показником кольору та невеликою часткою вмісту золи (менше 0,04 %).

Так, у роботі [39] описано метод ініційованої коолігомеризації, що дозволяє одержати світлу НПС з утворенням меншої кількості відходів виробництва, порівняно з термічною коолігомеризацією. Також, в даній роботі вивчено закономірності синтезу коолігомерів у присутності високотермостабільних пероксидних ініціаторів, які дозволяють проводити коолігомеризацію при температурі до 473 К та сприяють збільшенню виходу і конверсії коолігомеру. Цей спосіб синтезу НПС відрізняється більш простою технологією процесу.

Досліджено коолігомеризацію фракції C₉ РППП дизельного палива в присутності термічностійких кремнійорганічних пероксидів [40], а саме три-

трет-бутилпероксивінілсилану, використання якого дозволяє зменшити тривалість реакції в порівнянні з промисловим ініціатором, забезпечуючи при цьому одержання смоли з виходом – 42,9 % мас. та наступними фізико-хімічними характеристиками: бромне число – 48,2 г Br₂/100 г, колір – 30 мг I₂/100 мл, молекулярна маса – 950.

В процесі ініційованої коолігомеризації спостерігається невисока конверсія мономерів, оскільки в цьому випадку в реакцію неактивно вступають α -метилстирен, дициклопентадієн (ДЦПД), вінілтолуєни та інден [41]. Однак, лише цим способом отримують світлі коолігомери з високою молекулярною масою, порівняно з термічною коолігомеризацією. Вирішення проблеми низького виходу забезпечується завдяки застосування нових високоефективних ініціаторів [42].

Отже, позитивними сторонами методу є легкість управління процесом за рахунок регулювання температури. Також можливість регулювання молекулярної маси продукту в широких межах, отримання коолігомеру необхідної структури [43].

Негативним моментом, як із технологічної так і з економічної точок зору, є необхідність виділення коолігомеру з розчину, його промивання і висушування, а також стадія регенерації розчинника.

Коолігомеризація в суспензії. Коолігомеризацію в суспензії проводять диспергуючи мономер, у вигляді крапель розміром порядку 10^{-5} – 10^{-4} см, нерозчинний або погано розчинний у дисперсійному середовищі (переважно у воді). Краплі стабілізують водорозчинними стабілізаторами (полівініловий спирт, желатин), а також твердими гідрофільними порошками (тальк, глина, оксид магнію, кальцію, карбонати чи фосфати кальцію і барію). Порівняно із емульсійною, при суспензійній коолігомеризації використовують радикальні ініціатори, розчинні в мономері (дисперсійній фазі). Тому, коолігомеризацію в кожній краплі розглядають як мікроблочну полімеризацію з усіма її закономірностями. Коолігомеризація відбувається в краплинах стабілізованого мономеру, з утворенням суспензії коолігомеру, ступінь дисперсності якої практично ідентична дисперсності вихідної емульсії.

Хімічні перетворення, які відбуваються всередині краплі дуже схожі на ті, що характерні для ініційованої коолігомеризації в розчині.

Основними компонентами реакційної системи є: дисперсна фаза (фракція C_9), дисперсійне середовище (переважно вода), ініціатор та стабілізатор. Водна фаза слугує для ефективного відведення тепла процесу коолігомеризації і підтримання ізотермічних умов, необхідних для отримання необхідного молекулярно-масового розподілу коолігомеру. Для проходження реакції коолігомеризації необхідною умовою є використання ініціаторів, розчинних у дисперсійній фазі. Для ініціювання обирають розчинні у фракції органічні пероксиди і гідропероксиди (найчастіше – пероксид бензоїлу, гідропероксид ізопропілбензену, гідропероксид діізопропілбензену). Кількість ініціатора становить 0,1 – 1,0 % мас. від маси вихідної фракції.

Реакція коолігомеризації проходить в краплинах мономеру, де відбувається зародження (тобто розклад ініціатора й утворення активного центру), зростання й обрив ланцюга [44]. Оскільки такі дисперсії є термодинамічно нестійкими, то в систему вводять стабілізатори – речовини, які попереджають коалесценцію крапель мономеру. Кількість стабілізатора становить 0,1 – 1,0 % мас. Такі кількості практично не впливають на властивості кінцевого продукту [45].

Емульсійна та суспензійна коолігомеризації проходять в схожих колоїдних системах. Проте, незважаючи на це, вони істотно відрізняються розміром утворених полімерних частинок: при емульсійній 0,08 - 0,6 мкм, а при суспензійній – 0,5 – $2 \cdot 10^3$ мкм, механізмом і кінетикою проходження реакції [46].

Відомий спосіб одержання коолігомерів суспензійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у присутності пероксидних ініціаторів при температурі 353 К [47]. Даним способом одержують коолігомери із виходом – 19,0 % мас., низькою ненасиченістю (30,3 г $Br_2/100$ г), молекулярною масою 495, температурою розм'якшення – 358 К.

Коолігомеризація в емульсії. Емульсійна коолігомеризація – це спосіб коолігомеризації мономеру (суміші мономерів), диспергованого у рідкому середовищі (воді) у вигляді крапель.

При емульсійній коолігомеризації використовують ініціатори розчинні як у дисперсній фазі (пероксид бензоїлу) так і в дисперсійному середовищі (пероксиди, персульфати). Оскільки, переважно використовується розчинний у дисперсійному середовищі (воді) ініціатор, то процеси зародження, зростання і обриву ланцюга просторово розділені [48].

Відомий промисловий спосіб одержання полістирену (при нагріванні у присутності ініціатора або без нього) емульсійним методом. Емульсійна суміш містить стирен, воду, емульгатор, ініціатор і поверхнево-активні добавки. Емульгаторами слугують різноманітні мила: олеати, стеарати, сіль сульфокислоти парафінових висококиплячих вуглеводів, рицинова олія. Ініціаторами емульсійної полімеризації стирену є водорозчинні пероксиди та гідропероксиди (пероксид водню), персульфати амонію або калію, які додають до реакційної суміші в кількості 0,1 – 1,0 % від маси мономеру. Також, як ініціатор застосовують пероксид бензоїлу. В результаті отримують полімер відносно високої молекулярної маси з мінімальним вмістом непрореагованого мономера (приблизно 1,0 % мас.). Процес проводять при температурі від 353 – 383 К до 413 – 423 К. Даний водно-емульсійний метод полімеризації дає змогу проводити процес при помірних температурах із високою швидкістю та отримувати полімер із великою молекулярною масою [49].

Для утворення прямих емульсій використовують розчинні у воді емульгатори, а для створення зворотніх емульсій (емульсії другого роду) – емульгатори розчинні у фракції. Отримані даним методом коолігомери мають більшу молекулярну масу порівняно з продуктами, що одержують коолігомеризацією в суспензії [50].

Важливу роль в процесі коолігомеризації в емульсії відіграє механічне перемішування. Для створення суспензійної та емульсійної систем, отримання однорідної, гомогенної суміші з різних компонентів, а також для

інтенсифікації хімічних, теплових і дифузійних процесів застосовують інтенсивне безперервне перемішування. Способи інтенсифікації процесу та вибір апаратури для його проведення визначаються метою перемішування і агрегатним станом компонентів реакційної системи. Розрізняють різні способи перемішування в рідких середовищах – механічний за допомогою лопатних мішалок та шнеків різних конструкцій [51].

Ефективність перемішувального пристрою, характеризується якістю проведення процесу перемішування. Наприклад, в процесах отримання суспензій ефективність перемішування характеризується ступенем рівномірності розподілу твердої фази в об'ємі апарату. Інтенсивність перемішування визначається тривалістю досягнення заданого технологічного результату [52].

Тривалість гомогенізації залежить від типу мішалки і частоти її обертання та виражається за емпіричним рівнянням:

$$\tau = C_{\tau} / n, \quad (1.1)$$

де, C_{τ} – константа, що залежить від типу мішалки (визначається експериментально), для стандартних C_{τ} мішалок наводиться в довідковій літературі;

n – частота обертання мішалки, с^{-1} .

Інтенсивність перемішування, зазвичай, визначають за такими параметрами:

- 1) число обертів мішалки при постійному часі перемішування;
- 2) час досягнення заданого технологічного результату при постійній частоті обертів мішалки;
- 3) потужність N , яка витрачається на перемішування одиниці об'єму або маси рідини.

Найбільша швидкість спостерігається біля країв лопатей. Згідно рівняння Бернуллі в області вихороутворення тиск буде меншим, ніж в рідині, що знаходиться попереду лопаті. Різниця тисків, що створюється, визначається потужністю, яка витрачається на перемішування [53]. В

узагальненій формі ця залежність може бути виражена залежністю критерія Ейлера від критеріїв Рейнольдса та Фруда: $Eu=f(Re;Fr)$.

Якщо мішалка являє собою лопаті, насаджені на вал, що обертається, то лінійну швидкість рідини, що переміщується, в першому наближенні можна прийняти пропорційною кутовій швидкості мішалки, тоді число Re виразиться як:

$$Re_m = \rho \cdot n \cdot d_m^2 / \mu; \quad (1.2)$$

де, Re_m – критерій Рейнольдса для мішалки;

d_m – діаметр мішалки, м;

n – число обертів мішалки, s^{-1} ;

ρ – густина середовища, kg/m^3 ;

μ – в'язкість середовища, $Pa \cdot s$.

Застосування теорії подібності дозволило перейти від емпіричних розрахунків механічних мішалок до визначення загальних закономірностей і формул, придатних для правильного відображення дійсних умов роботи мішалок [54].

1.4. Теоретичні основи та механізм процесу емульсійної коолігомеризації

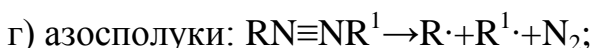
Основні компоненти емульсійної коолігомеризації: дисперсна фаза, дисперсійне середовище, ініціатор, емульгатор та буфери.

Дисперсійне середовище – середовище, в якому диспергують мономери. Найчастіше використовують воду (очищену від різних домішок), оскільки вона є дешевою і екологічно чистою. Вода забезпечує відмінну теплопередачу і низьку в'язкість реакційного середовища. Кількість дисперсійної фази становить до 300 % від маси мономерів (60 – 80 % від маси емульсії).

Ініціатор викликає утворення початкових активних центрів коолігомеризації. Як ініціатори використовують речовини, які розчинні у воді чи в мономері, або в обох фазах (пероксидні сполуки різної будови, азо- і діазо- сполуки). Найбільш використовувані водорозчинні неорганічні

пероксиди (персульфати, перборати, пероксид водню), і частково розчинні у воді гідропероксиди, а також окисно-відновні ініціюючі системи. Ініціатори можуть утворювати вільні радикали двома способами: термічним – під дією температури і окисно-відновним – вільні радикали утворюються під час окисно-відновної реакції, при відносно низьких температурах [55].

Основні види вільних радикалів:



Ефективним методом ініціювання радикальної полімеризації є радіаційне випромінювання. Показано [56], що під дією γ -променів полімеризація стирену протікає з постійною швидкістю до конверсії 50 – 60 %.

Кількість ініціатора в системі становить 0,1 – 1,0 % від маси вихідних мономерів. Оптимальна концентрація залежить від складу системи і температури процесу.

Буфери. Емульсійну коолігомеризацію проводять при постійному значенні рН середовища, оскільки цей показник впливає на швидкість реакції, конверсію мономерів і властивості отриманого коолігомеру, а також на стабільність емульсії. Із збільшенням рН середовища зростає швидкість розкладу ініціаторів, і, відповідно, швидкість процесу. Регулюють рН середовища подачею буферних сумішей (ацетатів, фосфатів).

Емульгатор – це поверхнево-активна речовина (ПАР), яка сприяє утворенню дисперсії в основній фазі, що забезпечує стабілізацію частинок емульсії та зменшує поверхневий натяг між фазами мономер – вода. Природа і концентрація емульгатора впливають на властивості одержаних коолігомерів [57].

Молекули ПАР складаються з асиметрично розташованих полярної гідрофільної частини і гідрофобного залишку (алкільного, арильного чи

алкіл-арильного радикалу), що визначає їх дифільність. Співвідношення полярної і неполярної частини молекули ПАР визначає гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ). Число ГЛБ визначає тип емульсії, що утворюється, тобто тип емульсії залежить від розчинності емульгатора в тій чи іншій фазі (дисперсійним середовищем стає та фаза, у якій емульгатор розчиняється). Для кожного типу емульсій необхідно вибирати емульгатор з певним значенням ГЛБ. Для емульсій типу «олія у воді» (першого роду) цей показник для емульгаторів зазвичай складає від 10 до 18, а для емульсій типу «вода в олії» (другого роду) – від 3 до 9 [58].

Необхідно враховувати те, що визначена кількість емульгатора може наситити лише визначену поверхню. Це означає, що при недостатній кількості емульгатора буде невеликий ступінь дисперсності. Краплі олії в цьому випадку виходять настільки великими, що плівка не витримує ваги кульки і проривається. Тому, необхідно, щоб для кожного емульгатора та олії були відомі оптимальні співвідношення, які б забезпечили необхідний ступінь дисперсності і стабільність емульсії [59].

Тип і концентрація емульгатора, а також величина зниження поверхневого натягу на межі розподілу фаз, разом з інтенсивним перемішуванням, впливають на дисперсність на початкових етапах коолігомеризації, а отже, і на розмір частинок готового НПС.

Як емульгатори другого роду (розчинні в олії), які використовують для створення інвертних систем – найширше застосування отримали ПАР, основним компонентом яких є вищі жирні кислоти та їх чисельні азотвмісні похідні. Це зумовлено як доступністю і низькою вартістю сировинних ресурсів, так і розробленістю технологічних, і, відносно дешевих методів їх синтезу [60]. Завдяки своїм властивостям, а саме розчинності в оливах та етиловому спирті, оливорозчинні емульгатори використовують переважно в харчовій і фармацевтичній промисловостях та обмежено – в нафтогазовій галузі [61,62]. Для створення емульсій другого роду широко використовується полігліцерил полірицинолеат (ПГПР) – емульгатор, що застосовують в харчовій і косметичній промисловостях для забезпечення

однорідності продукту, для поліпшення текучості і зниження в'язкості тощо [63].

До емульгаторів висувається низка вимог, основними з яких є: висока поверхнева активність, здатність до міцелоутворення та ін. Емульгатор виконує важливу функцію – створює захисний бар'єр, що попереджає коалесценцію новоутворених крапель і забезпечує стабільність емульсії [64].

Залежно від основної групи, емульгатори класифікують на іоногенні (аніоноактивні, катіоноактивні) і неіоногенні. При виборі емульгатора для емульсійної коолігомеризації необхідно враховувати не тільки їх ефективність, але і подальший вплив на якість коолігомеру, якщо після виділення коолігомеру емульгатор залишається у ньому. Природа емульгатора та його концентрація в реакційному середовищі значною мірою впливає на механізм та закономірності коолігомеризації, а отже, і на технічні особливості здійснення процесу та його продуктивність. Цей вплив зумовлений змінами міжфазних характеристик емульсійної системи, адсорбційними явищами на межі розділу фаз, а також змінами в розчинності мономерів в дисперсійному середовищі за активної участі емульгатора [65].

У аніоноактивних емульгаторів поверхнево-активні іони заряджені негативно. До них належать лужні солі жирних кислот (мила) – RCOOMe (олеат і стеарат натрію), алкілсульфати – сульфоефіри вищих спиртів та їх солі типу $\text{R-O-SO}_3\text{-Me}$; алкіл- і арилсульфонати RSO_3Me – лужні солі високомолекулярних сульфокислот, де R – насичений вуглеводневий радикал, з числом атомів карбону $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, а Me – іони Na^+ , K , NH_4 (емульгатор Е-30) [66].

Катіоноактивні ПАР – це солі амінів $[\text{RN}^+\text{H}_3]\text{Cl}$, четвертинних амонійних основ $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Cl}$ та ін. Поверхнево-активні іони таких речовин заряджені позитивно.

Амфотерні ПАР – це алкіламінокислоти RNH_2COOH , сульфобетаїни та ін. Залежно від рН середовища, вони виявляють аніонно- або катіоноактивні властивості.

Неіоногенні ПАР не дисоціюють на іони. Їх одержують взаємодією оксиду етилену із спиртами, фенолами, жирними кислотами та іншими сполуками з полярними групами. Загальна формула неіоногенних ПАР – $R(OCH_2CH_2)_mOH$. При використанні неіоногенних емульгаторів розмір міцел емульгатора дещо вищий за рахунок збільшення їх гідрофобної частини [67].

За способом стабілізації емульсійної системи у процесі коолігомеризації розрізняють:

- беземульгаторні системи;
- системи, що містять ПАР при концентрації, що відповідають їх ККМ;
- системи, що містять ПАР при концентрації вищій за ККМ.

Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) ПАР залежить від будови молекул (зменшується при збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга радикалу), від природи, числа і положення іоногенних груп і наявності ненасичених зв'язків в молекулі ПАР. Як правило, для іоногенних емульгаторів ККМ вища, ніж для неіоногенних.

До ККМ зменшення поверхневого натягу з ростом концентрації емульгатора пов'язане з процесом поступового утворення адсорбційного шару орієнтованих молекул на поверхні розчину. При концентрації ПАР, близької до ККМ, завершується насичення молекулярно – адсорбційного шару, адсорбція досягає максимуму. Поверхневий натяг у точці ККМ досягає найнижчого значення. Подальше додавання емульгатора не впливає на поверхневий натяг, і зниження його з ростом концентрації припиняється. Починаючи з деякої концентрації, нова добавка ПАР практично не зменшує поверхневий натяг. Подальше зростання концентрації ПАР веде до утворення міцел в об'ємі розчину і майже не позначається на величині поверхневого натягу [68].

У процесі емульсійної коолігомеризації продукт формується з мономерів вуглеводневої фракції за допомогою вільно-радикального механізму. Ініціювання коолігомеризації в емульсії залежить від розчинності мономера та ініціатора у воді і міцелах, а також ініціатора в мономері, і може

здійснюватися в міцелах емульгатора, в краплях мікроемульсії мономера або у водному розчині.

Вважають, що механізм формування полімерно-мономерних частинок (ПМЧ) залежить від ступеня розчинності мономера у воді. За цією ознакою мономери поділяють на:

- мономери зі значною розчинністю у воді – до 20,0 % мас.;
- мономери, обмежено розчинні у воді – 1,0 – 3,0 % мас.;
- мономери, практично нерозчинні у воді.

Компоненти фракції С₉ практично нерозчинні у воді. При коолігомеризації погано розчинних у воді мономерів більшість дослідників притримуються якісної схеми Харкінса і Юрженко [69,70], про утворення ПМЧ із солюбілізованих мономером міцел емульгатора. Механізм утворення коолігомеру зображений на рис. 1.1.

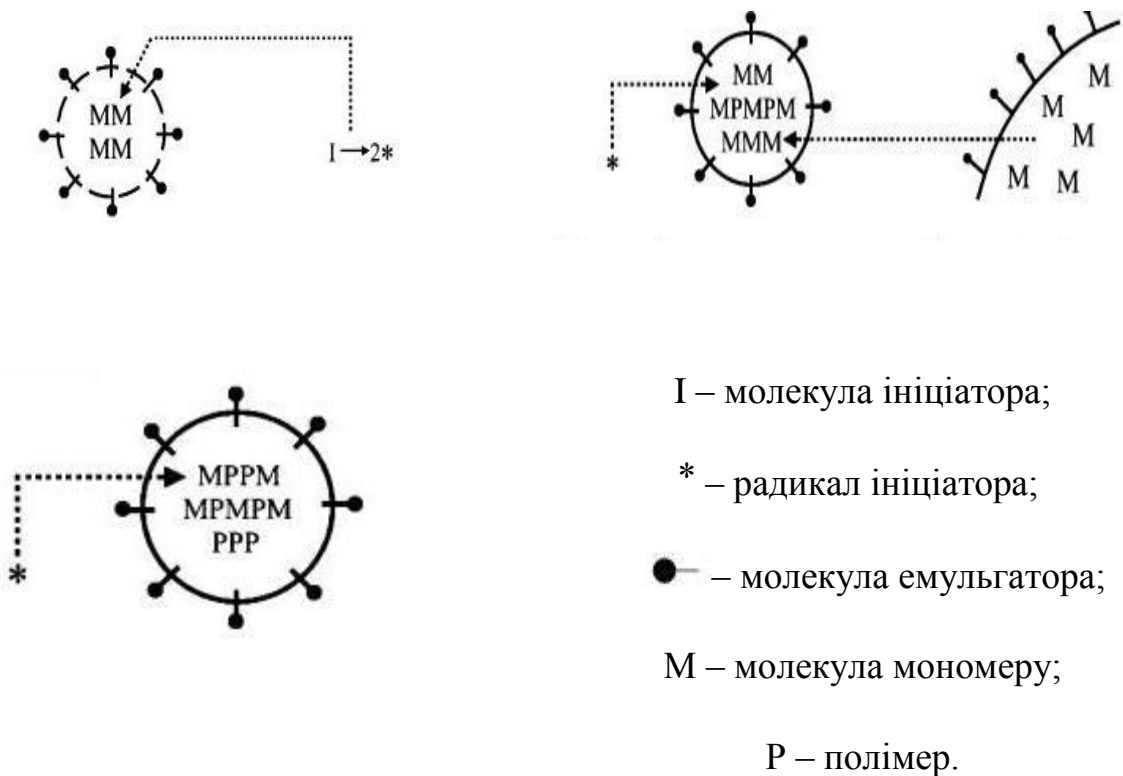


Рис. 1.1. Механізм утворення полімеру методом емульсійної полімеризації

Оскільки емульсійна коолігомеризація протікає в складній багатокомпонентній системі, в ній одночасно мають місце кілька фізичних і хімічних процесів – диспергування мономера, перерозподіл емульгатора між мономерною і водною фазами, згідно їх розчинності, розпад ініціатора на радикали, мікроемульгування мономера, ініціювання коолігомеризації. Всі ці процеси впливають на механізм утворення ПМЧ, їх діаметр, розподіл часток за розмірами, на молекулярну масу і молекулярно-масовий розподіл (ММР) коолігомеру [71,72].

При ККМ молекули емульгатора об'єднуються в агрегати – міцели. Таким чином, на початку реакції коолігомеризації мономер знаходиться в системі у вигляді емульгованих крапель, емульгатор – в міцелах, а ініціатор розчинений у воді. Оскільки в початковий момент кількість міцел з розчиненим в них мономером велика, то їх поверхня є більшою від загальної поверхні мономерних крапель. При використанні водорозчинних ініціаторів генерування радикалів та ініціювання процесу коолігомеризації відбувається в дисперсійному середовищі (воді). З підвищенням температури, радикали, утворені в результаті розкладу ініціатора, дифундують з водної фази до міцел емульгатора і починають ініціювати коолігомеризацію мономерів, які знаходяться в міцелах [73]. Отже, зародження ланцюга відбувається внаслідок взаємодії фрагмента ініціатора з молекулою мономера в дисперсійному середовищі (воді), куди мономер повинен продифундувати з первісної і стабілізованої ПАР краплі мономера. Ця активна частка згодом мігрує через водну фазу до міцели, утвореної надлишком ПАР і захоплюється нею. Зростання макромолекули відбувається за участі молекул мономера, які продифундували через водну фазу в цю активну міцелу, а точніше в поступово зростаючу ПМЧ, яка містить як зростаючу макромолекулу, так і мономер. Надалі весь мономер переходить у ПМЧ, де завершується процес утворення коолігомеру.

Характерною особливістю емульсійної коолігомеризації є місце обриву ланцюга та утворення неактивної молекули коолігомеру. Обрив ланцюга відбувається в ПМЧ за механізмом рекомбінації або диспропорціонування.

Внаслідок реакції активного центра з абсорбуючими у водну фазу іншими активними частинками немакромолекулярного типу. Внаслідок цього, заселеність активних ПМЧ активними частинками повинна бути близькою до одиниці [74].

Оскільки емульсії, на відміну від суспензій, є термодинамічно стійкими системами, то технологічно з'являється можливість застосування безперервних процесів [75,76].

Елементарні реакції ланцюгового вільнорадикального процесу коолігомеризації в розчині, суспензії та емульсії одні й ті ж, і константи швидкостей кожної з них виражаються рівнянням Арреніуса:

$$K = A \cdot e^{-E/RT}; \quad (1.3)$$

Таким чином, з початку емульсійної коолігомеризації, на відміну від коолігомеризації в розчині і суспензії, утворюються ПМЧ, які містять близько 50 % полімеру залежно від природи мономеру (менша кількість полімеру для полярних мономерів).

Протікання емульсійної коолігомеризації в окремих ПМЧ значно обмежує бімолекулярний обрив зростаючих полімерних ланцюгів. Такий вплив надає і в'язкість в ПМЧ за рахунок значного вмісту в них коолігомеру і прояви гель-ефекту (зниження швидкості обриву ланцюга із збільшенням в'язкості). В результаті, на відміну від коолігомеризації в розчині і суспензії, це збільшує швидкість коолігомеризації, і, одночасно, молекулярну масу утвореного коолігомеру.

Високу швидкість реакції коолігомеризації в емульсії можна пояснити тим, що розклад ініціаторів пришвидшується за рахунок наявності у системі емульгатора. Як зазначено в роботі [77], швидкість розкладу гідропероксидних ініціаторів, а також пероксиду бензоїлу і динізу, значно збільшується під впливом емульгатора.

Невелике прискорення розкладу спостерігається і для персульфатів. Це пов'язано із хімічною взаємодією емульгатора з персульфатом чи з

утворенням комплексів, в яких персульфат розкладається з великою швидкістю [78].

1.5. Застосування коолігомерів

Збільшення виробництва НПС зумовлене використанням їх в різних галузях промисловості. Це пояснюється унікальним комплексом фізико-хімічних характеристик, а також широкою і доступною сировинною базою для отримання вуглеводневих смол і низькими витратами на їх виробництво, що обумовлює їх невисоку вартість і економічну ефективність використання [79]. НПС використовують у багатьох галузях промисловості: лакофарбовій, целюлозно-паперовій, шинній, деревообробній і меблевій, у виробництві гумотехнічних виробів [80].

Вуглеводневі смоли одержані коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C_9 використовуються:

– в лакофарбовій промисловості як замітник рослинних олій і оліфи (до 50 %), а також як добавки до алкідних смол для покращення водохімічної стійкості, покращення висихання, підвищення твердості, збільшення блиску (до 25 % від маси плівкоутворювача); використовують у лакофарбових композиціях різноманітного призначення, таких як будівельні фарби, масло-смоляні і алкідні матеріали, емалі і фарби по металу і дереву, антикорозійні матеріали [81];

– у целюлозно-паперовій промисловості: як замітник каніфолі (основа гідрофобізуючого компонента при виробництві паперу), який застосовують для проклеювання паперу і картону, а також як компоненту клеючої дисперсії при проклеюванні деревоволокнистих плит заміняючи каніфоль і альбумін [82];

– в гумо-технічній промисловості: як пом'якшувач шинної гуми; у виготовленні поліграфічних фарб – компонент фарби для високого і офсетного друку (додавання 15 – 30 % смоли збільшує блиск на відтиску і підвищує стійкість до стирання) [83].

В останні десятиліття НПС знаходять все більш широке застосування при виробництві полімербетону (підвищує міцність, морозостійкість, знижує водопроникність), будівельних мастик для облицювання стін, покрівель, для гідроізоляції [84]. У поєднанні з бітумами і фенольними смолами вуглеводневі смоли використовують для приготування асфальтобетонів підвищеної міцності – дозволяють асфальтобетонному покриттю зберігати свої властивості замість 3 – 4 років до 12 – 15 років [85].

Відоме антикорозійне захисне покриття (грунт) «Корофлекс» [86], який являє собою суміш нафтополімерної лакофарбової смоли, стирен-дієнового каучука, затверджувача і розчинника. Застосовують для захисту металоконструкцій, металічних виробів, використовуваних в умовах помірно-холодного клімату.

Запатентовано композицію для виготовлення лакофарбової композиції, придатної для розмітки проїжджої частини асфальтових, бетонних доріг, вулиць і площ, в якій як зв'язуючий компонент використовують НПС, завдяки якій фарбі притаманні високі водо-, соле- і зносостійкість [87]. Створено велику кількість рецептур для одержання фарби, що використовується для дорожньої розмітки, що наноситься на асфальт у розплавленому вигляді. До їх складу можуть входити як модифіковані НПС (наприклад малеїновим ангідридом) так і немодифіковані, крім НПС до складу входять також наповнювачі, пігменти та каучуки. Також, НПС широко використовують у плівкоутворюючих композиціях, які не містять алкідних смол. Смоли разом із каучуками, розчинниками і наповнювачами використовують для герметизації будівельних конструкцій, гідроізоляції.

Авторами роботи [88], пропонується водоемульсійний склад, який включає НПС, каучук, ПАР, органічний розчинник і добавки, що використовується для фарбування дерева, бетону та інших матеріалів.

Особливий інтерес представляють процеси отримання на базі РППП нових вуглеводневих смол дороговартісних акрилатів у водно-дисперсійних лакофарбових матеріалах і епоксидних смол у захисних покриттях. А також

фенол-формальдегідних смол у виробництві деревоволокнистих і деревостружкових плит [89].

Запатентовано спосіб одержання водних дисперсій полімерів, до складу яких входить НПС, яка використовується як зв'язуючий компонент для покриття паперу [90].

Вуглеводневі смоли, одержані коолігомеризацією ненасичених сполук РППП прямогонного бензину, і особливо смоли з модифікованою структурою, використовуються як в'язуче поміж оливами і водою у стабілізації емульсії [91].

Аналіз останніх літературних даних дає підстави говорити про виникнення все нових сфер використання даних продуктів [92].

Отже, з огляду літератури можна зробити висновок, що пошук нових напрямків кваліфікованого використання ненасичених вуглеводнів РППП є актуальним. Одержання синтетичних коолігомерів радикальною коолігомеризацією є раціональним способом застосування побічних продуктів виробництва етилену. Із відомих методів радикальної коолігомеризації обрано емульсійний спосіб. Так як емульсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 проходить за нижчих температур порівняно з промисловим методом (ініційована коолігомеризація), їй притаманні: простота виділення цільових продуктів, легке відведення теплоти з зони реакції, низька в'язкість реакційного середовища (дисперсійне середовище – вода), одержання коолігомеру з з низьким показником кольору та високою молекулярною масою, що дозволить розширити застосування даних коолігомерів у різноманітних лакофарбових композиційних матеріалах.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ ТА
ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ2.1. Основні фізико-хімічні характеристики сировини та
матеріалів

Фракція C₉ – рідкий побічний продукт піролізу виробництва етилену. Фракція C₉ це рідина світло-жовтого кольору, одержується на ТОВ «Карпатнафтохім» (м.Калуш, Івано-Франківська обл.) з температурою кипіння 422 – 467 К. Фракція є сумішшю насичених і ненасичених вуглеводнів, містить до 50,0 % мас. реакційноздатних алкіл- та алкенілароматичних вуглеводнів C₈ – C₁₀. Основні фізико-хімічні показники та відсотковий вуглеводневий склад мономерів наведено в табл. 2.1 та 2.2.

Таблиця 2.1

Основні фізико-хімічні показники фракції C₉ побічного
продукту піролізу етилену

№	Назва параметру	Значення показників
1	Зовнішній вигляд	Прозора рідина жовтого кольору без домішок
2	Густина, кг/м ³	936
3	Молекулярна маса	106
4	Бромне число, г Br ₂ /100г	68,0
5	Колір, мг I ₂ /100 мл	10
6	Показник заломлення, n _D ²⁰	1,516
7	Масова частка води, %	0,3
8	Фракційний склад, К: початок кипіння 95 %	422 467

Вуглеводневий склад фракції C₉ побічних продуктів піролізу

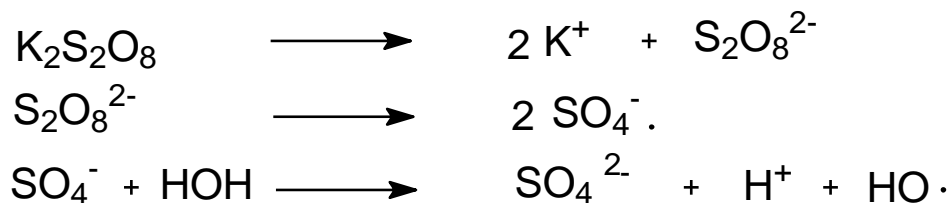
	Вуглеводневий склад, % мас.	Розчинність у воді, г/л (при 298 К)
Бензен	0,5	1,800
Толуен	0,4	0,470
Етилбензен	3,0	0,161
п+м ксилен	13,3	0,181
Стирен	16,5	0,161
о-ксилен	4,2	0,282
1,2,3-триметилбензен	1,4	0,171
Індан	0,5	0,055
Дициклопентадієн	13,6	-
Інден	6,9	2,425
Алілбензен	1,3	-
н-пропілбензен	0,5	-
Етилтолуени	4,8	-
Мезитилен	0,7	-
Псевдокумен	6,5	2,9
Вінілтолуен	6,1	-
Метиліндени	1,0	-
α-метилстирен	2,0	-
неідентифіковані	16,8	0,008

Дисперсійне середовище: водопровідна вода.

Ініціатори, які використовувались у процесі коолігомеризації:

Персульфат калію – K₂S₂O₈. Білий кристалічний порошок. Розчинність у воді (в г/100 г): 1,7 (273 К); 7,6 (303 К); 11,4 (313 К); 16,8 (323 К), нерозчинний в етанолі. При температурі 323 К розкладається з утворенням O₂.

Термічний розклад персульфату калію у воді відбувається за схемою:



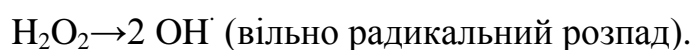
Для експериментальних досліджень використовували персульфат калію (ПК) з вмістом основного продукту 99,0 %.

Молекулярна маса – 270,31 г/моль.

Густина – 2480 кг/м³.

Пероксид водню – H₂O₂. Прозора безбарвна рідина. Розчинний в етанолі, діетиловому етері, необмежено розчинний у воді.

Молекула пероксиду водню здатна розкладатись двома способами:

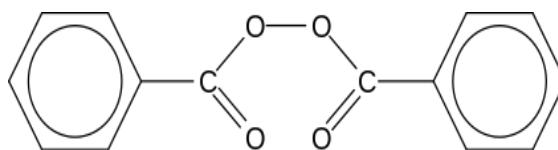


Молекулярна маса – 34 г/моль.

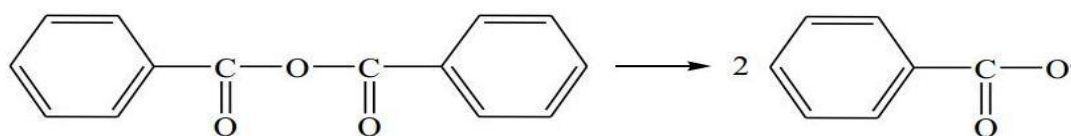
Густина – 1400 кг/м³.

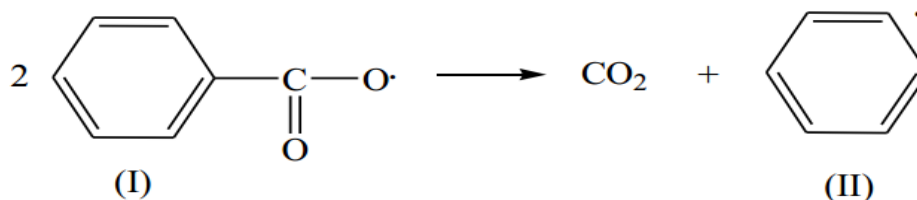
Температура кипіння – 353 К.

Пероксид бензоїлу – (C₆H₅CO₂)₂ – кристалічна речовина з орторомбічною решіткою. Добре розчинний в етерах і естерах, гірше – в керосині і петролейному етері, нерозчинний в диетиленгліколі і кремнійорганічних рідинах.



Помірно розчинний в ацетоні, метилетилкетоні, бензені, стирені, метилметакрилаті. Розклад відбувається за складною ланцюговою реакцією, внаслідок якої утворюється бензоатний (I) та фенільний (II) радикали [93]:





Для експериментальних досліджень використовували пероксид бензоїлу (ПБ) технічний виробництва «MERCCK» (Німеччина) з вмістом основного продукту не менше 76,2 %.

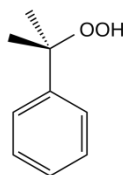
Температура термолізу – 380 К.

Молекулярна маса – 242 г/моль.

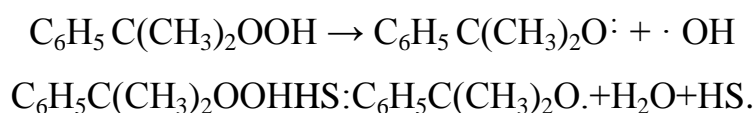
Густина – 1334 кг/м³.

Активний кисень – 13,8 % мас.

Гідропероксид ізопропілбензену (ГІПБ) – C₆H₅C(CH₃)₂OOH. Структурна формула:



Агрегатний стан – рідина світло-жовтого кольору або безбарвна з різким запахом. Добре розчиняється у всіх органічних розчинниках, водно-лужних розчинах. В розчинах гідропероксид ізопропілбензену легко дисоціює з утворенням димерів і тримерів. Використовують як ініціатор радикальної полімеризації, затверджувач поліефірних смол, окисник і відбілювач [94]. Термічний розклад в розчині відбувається за схемою:



(де HS – молекула розчинника).

Для досліджень використовували 80 %-й розчин гідропероксиду ізопропілбензену (торгова назва – Triginox K-80).

Температура термолізу – 413 К.

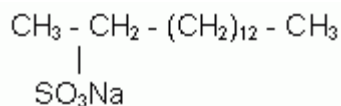
Молекулярна маса – 152 г/моль.

Густина – 1040 кг/м³.

Активний кисень – 12,3 % мас.

Емульгатори коолігомеризації:

Емульгатор E-30 – суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною карбонового ланцюга – C₁₅, із загальною формулою R-SO₃Na, де R – відповідає карбоновому ланцюгу із середньою довжиною C₁₅.



Емульгатор у вигляді гомогенної пасти від безбарвного до світло-жовтого кольору. Вміст активної речовини – 70 %.

Середня молекулярна маса – 318 г/моль.

Густина – 1300 кг/м³.

Число ГЛБ – 11 – 12.

Розчинність у воді понижується із збільшенням середнього числа атомів вуглецю у ланцюгу.

Стеарат натрію – C₁₇H₃₅COONa (натрієва сіль стеаринової кислоти).

Біла тверда речовина. Погано розчиняється в холодній воді, не розчиняється в органічних розчинниках, проте добре розчиняється в етанолі і гарячій воді. Аніонна поверхнево-активна речовина.

Масова частка активної речовини, не менше 96 %.

Молекулярна маса – 306,46 г/моль.

Густина – 1030 кг/м³.

Число ГЛБ – 14.

Олеат натрію – C₁₇H₃₃COONa (натрієва сіль олеїнової кислоти).

Жовті кристали. Добре розчиняються у воді і етанолі. Аніонна поверхнево-активна речовина.

Масова частка активної речовини, не менше 94 % мас.

Молекулярна маса – 304,44 г/моль.

Густина – 1100 кг/м³.

Число ГЛБ – 14.

Полігліцерол полірицинолеат (ПГПР) – неіоногенна поверхнево-активна речовина, використовується для утворення зворотніх емульсій («вода в олії»). ПГПР – в'язка рідина від світло-жовтого до світло-

коричневого кольору, однорідна по всій масі. Отримують із рицинової (12-гідрокси-9-цис-октадецинової) кислоти і гліцерину. Складається з полігліцеринових етерів, конденсованих жирними кислотами рицинової олії. Вміст естерів ди-, три- і тетрагліцеролів становить не менше 75,0 %. Використовують як стабілізатор та емульгатор у харчовій та косметичній технології.

ПГПР є сильно ліпофільним емульгатором, розчинний в жирах, нерозчинний у воді і етиловому спирті.

Число ГЛБ – 6.

Естер А (суміш моно- і ди- гліцеридів олеїнової кислоти) – це складний етер полігліцерину та високомолекулярних жирних кислот рослинного походження. Емульгатор необмежено розчиняється в оліях, також розчинний в метанолі та етанолі. В'язка масляниста рідина. Неіоногенний емульгатор, дозволяє отримувати емульсії типу «вода в олії». Виготовлений згідно ТУ У 22942814.011-2000.

Колір: від світло-коричневого до коричневого, однорідний по всій масі

Кислотне число: 5 мг КОН/г.

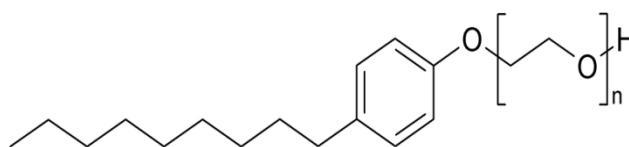
Число омилення: 140 мг КОН/г.

Температура плавлення: 331 К.

Число ГЛБ – 3.

Неонол – (оксиетилований нонілфенол (α -(ізононілфенол)- ω -гідрокси-поліокси-1,2-етандиїл), технічна суміш полігліколевих етерів моноалкілфенолів: $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$) – неіоногенна поверхнево-активна речовина добре розчинна у воді та спиртах. Прозора масляниста рідина від безбарвного до жовтуватого кольору (ТУ 2483-077-05766801-98), з температурою застигання 278 К. В'язкість при 323 К – 260-118 мПа·с.

Структурна формула:



Густина – 1030 – 1080 кг/м³.

Молекулярна маса – 600-750 г/моль.

Число ГЛБ – 4.

Савенол – суміш гідратованих неіоногенних ПАР, повністю розчинна у воді та спиртах, гелеподібна безколірна рідина з рН 1,0 %-го водного розчину 7,0. Температура помутніння 335,8 К, в'язкість при 313 К – 1653 Па·с.

Число ГЛБ – 4.

Розчинники:

Етанол (C_2H_5OH) – марки "х.ч." (ГОСТ 18300-87): температура кипіння – 351 К; молекулярна маса – 46 г/моль; густина – 789 кг/м³.

n-Гексан (C_6H_{12}) – марки "х.ч." (ТУ 2631-064-44493179-01): температура кипіння – 341 К; молекулярна маса – 86 г/моль; густина – 659,4 кг/м³.

Допоміжні речовини:

Петролейний етер – марки "ч." (ТУ 2631-074-44493179-01). Фракція нафти, суміш легких насичених вуглеводнів (пентанів та гексанів), які добувають з попутних нафтових газів, легких фракцій нафти, а також каталітичним методом з CO і H₂.

Температура кипіння – 313 – 343 К.

Густина – 640 – 650 кг/м³.

Циклогексан (C_6H_{12}) (ГОСТ 14198-78): температура кипіння – 353 К; молекулярна маса – 84 г/моль; густина – 779 кг/м³.

Циклогексанол ($C_6H_{11}OH$) (ТУ 113-03-358-83): температура кипіння – 433 К; молекулярна маса – 100 г/моль; густина – 942 кг/м³.

Гептан (C_7H_{16}) (ГОСТ 25828-83): температура кипіння – 371 К; молекулярна маса – 100 г/моль; густина – 683 кг/м³.

Циклогексанон ($C_6H_{10}O$) (ГОСТ 24615-81): температура кипіння – 428 К; молекулярна маса – 98 г/моль; густина – 948 кг/м³.

Ізопентанол ($C_5H_{12}O$) (ГОСТ 24676-81): температура кипіння – 404 К; молекулярна маса – 88 г/моль; густина – 810 кг/м³.

Ізобутанол (C_4H_9OH) (ГОСТ 9536-79): температура кипіння – 381 К; молекулярна маса – 74 г/моль; густина – 801 кг/м³.

n-бутанол (C_4H_9OH) (ГОСТ 5208-2013): температура кипіння – 390 К;
молекулярна маса – 74 г/моль; густина – 810 кг/м³.

Трихлорметан (хлороформ) ($CHCl_3$) (ГОСТ 20015-88): марки «х.ч.»:
молекулярна маса – 119 г/моль; густина – 1483 кг/м³.

1,2-Дихлоретан ($C_2H_4Cl_2$) – марки «х.ч.» (ТУ 6-09-2901-78):
молекулярна маса – 98 г/моль; густина – 1253 кг/м³.

Ізопропанол (C_3H_8O) (ГОСТ 9805-84) – містить від 91,0 до 99,5 %
спирту, технічні умови для продукту не встановлено.

Температура кипіння – 355 К.

Молекулярна маса – 59 г/моль.

Густина – 786 кг/м³.

Тіосульфат натрію ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), марки «х.ч.» (ТУ 6-09-2540-87).

Диметилкетон (ацетон) $CH_3-C(O)-CH_3$, марки «х.ч.» (ГОСТ 2603-79):
молекулярна маса – 58 г/моль; густина – 792 кг/м³.

Бензен (C_6H_6), марки «х.ч.» (ГОСТ 5955-75): молекулярна маса –
78 г/моль; густина – 879 кг/м³.

Тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець) (CCl_4), марки «ч.д.а.»
(ГОСТ 7325-39): молекулярна маса – 154 г/моль; густина – 1595 кг/м³.

Оцтова кислота (льодяна) (CH_3COOH), марки «х.ч.» (ГОСТ 61-75):
молекулярна маса – 60 г/моль; густина – 1146 кг/м³.

Хлоридна кислота (HCl), марки «х.ч.» (ГОСТ 3118-77): молекулярна
маса – 36 г/моль; густина – 1146,0 кг/м³.

Сульфатна кислота (H_2SO_4), марки «х.ч.» (ГОСТ 4204-77):
молекулярна маса – 98 г/моль; густина – 1146,0 кг/м³.

Калій бромовато кислий ($KBrO_3$), марки «х.ч.» (ГОСТ 4457-65).

Калій бромистий (KBr), марки «х.ч.» (ГОСТ 4160-65).

Калій йодистий (KI), марки «х.ч.» (ГОСТ 4232-74).

Уайт-спірит, марки «х.ч.» (ГОСТ 3134-78).

2.2. Методика проведення експериментів

Синтез коолігомерів емульсійною коолігомеризацією з використанням емульгаторів першого роду

Синтез коолігомерів емульсійною коолігомеризацією (рис. 2.1.) ненасичених вуглеводнів фракції C_9 здійснюють в емульсійній системі [фракція C_9]: [вода]. Для створення прямої емульсії використовують емульгатори першого роду. Схему подано на рис. 2.1.

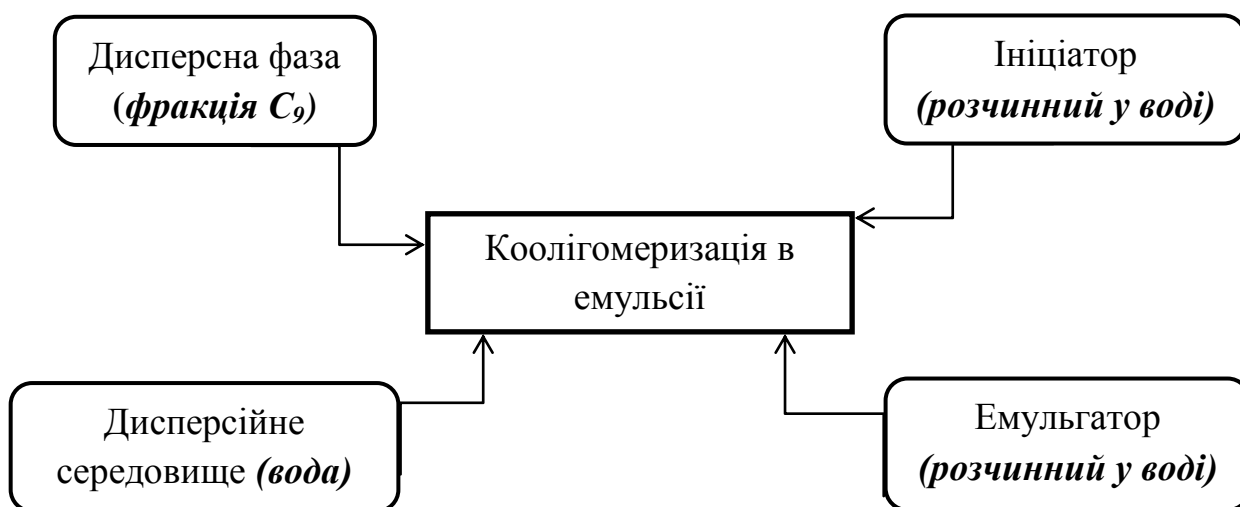


Рис. 2.1. Блок-схема синтезу коолігомерів емульсійним методом

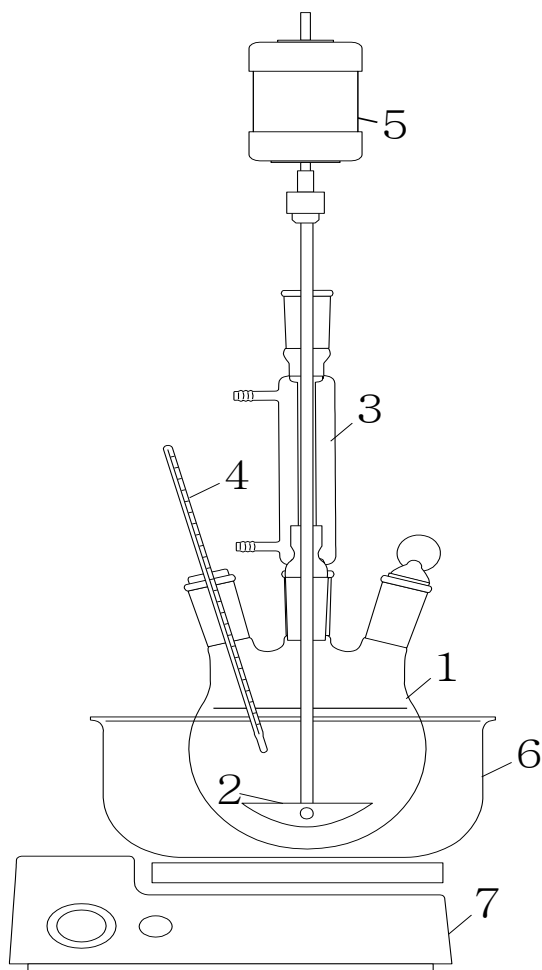


Рис. 2.2. Схема установки емульсійної коолігомеризації

1 – тригорла колба; 2 – мішалка лопатева; 3 – холодильник; 4 – ртутний термометр; 5 – двигун; 6 – водяна баня; 7 – підігрів.

Синтез коолігомерів емульсійною коолігомеризацією фракції C_9 проводили у тригорлій колбі об'ємом 250 мл (поз. 1), яка оснащена мішалкою (поз. 2) та зворотнім холодильником (поз. 3). Окремо готували водний розчин ініціатора та емульгатора. У тригорлу колбу в розрахованих співвідношеннях подавали сировину (фракцію C_9), розчин ініціатора та емульгатора. Після завантаження реагентів їх інтенсивно перемішували, і одночасно нагрівали до заданої температури впродовж 180 хвилин. Контроль температури процесу здійснювали за допомогою термометра (поз. 4). Після реакції емульсійної коолігомеризації одержану суміш подавали у центрифугу на розділення.

Розділення реакційної суміші

Реакційну суміш розділяли у центрифугі марки ЦНЛ-6. Центрифуга забезпечує загальний робочий діапазон частоти обертання від 1000 до 6000 об/хв, і допустиме відхилення дійсного значення від встановленого $\pm 5\%$. Робочий діапазон часу центрифугування – від 1 до 240 хв, допустиме відхилення дійсного значення від встановленого $\pm 10\%$.

Реакційну суміш, одержану в процесі коолігомеризації в емульсії, розділяли при частоті обертання 1600 об/хв, впродовж 7 хв.

2.3. Методики проведення аналізів

Густина коолігомеризату визначали ареометричним методом згідно ГОСТу 3900 – 85 [95].

Бромне число коолігомерів та коолігомеризату визначали бромід-броматним методом, згідно методики [96].

Визначення бромного числа коолігомеризату здійснювали методом відбору проб з реакційної суміші: під час процесу кожних 20, 40, 60, 120, 180 хв відбирали наважки масою 0,2 – 0,3 мл. Паралельно проводили контрольний дослід без наважки досліджуваної речовини.

Бромне число розраховували за формулою:

$$\text{Б.Ч.} = \frac{100 \cdot (V_1 - V_2) \cdot T \cdot K}{m}, \quad (2.1)$$

в якій, V_1 – об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування контрольної проби, мл;

V_2 – об'єм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витрачений на титрування робочої проби, мл;

T – коефіцієнт поправки, що показує число грамів бромну, яке відповідає 1 мл 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

K – коефіцієнт поправки на 0,1 н розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Приготування робочого розчину тіосульфату натрію та визначення його нормальності за біхроматом калію проводили відповідно до методики [97].

Молекулярну масу коолігомеру визначали кріоскопічним методом з використанням розчинника бензену [98].

Числове значення молекулярної маси розраховували за формулою:

$$M = \frac{Kg1000}{g_1(t_2 - t_1)}, \quad (2.2)$$

де K – кріоскопічна стала розчинника;

g – маса наважки;

g_1 – маса розчинника;

t_1 – температура замерзання розчину;

t_2 – температура замерзання розчинника.

Колірність коолігомеру визначали візуально, порівнюючи забарвлення 10,0 % розчину коолігомеру в бензені з еталонною йодометричною шкалою згідно ГОСТу 19266 – 79 [99] за йодометричною шкалою (ЙМШ).

В'язкість водно-вуглеводневої емульсії визначали віскозиметричним методом згідно ГОСТу 10028 – 81. У процесі емульсійної коолігомеризації на початку реакції, після 60, 120, 180 хв відбирали проби, і за допомогою віскозиметра, вимірювали її в'язкість при температурі 298 К.

Температуру розм'якшення визначали згідно методу кільця і кульки згідно ГОСТ 11506 – 73 [100]. Суть методу полягає у визначенні температури, при якій коолігомер, що знаходиться в кільці заданих розмірів, в умовах випробувань розм'якшується, і, переміщуючись під дією сталеві кульки, торкнеться контрольного диску апарата.

Встановлення структури коолігомерів

Орієнтовний якісний склад коолігомерів визначали методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі «Specord M-80» в області 3800-600 см^{-1} . ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі при наступних умовах: температура – 291 К, час інтегрування – 1 с, швидкість – 1 мм/с, ширина щілини – 1 мм^{-1} [101]. Зразки готувались у вигляді плівок з розчину полімеру в розчиннику хлороформі. Плівки висушували у вакуумному ексікаторі при ~ 323 К впродовж 60 хв, щоб повністю позбавити їх від розчинника.

Контроль товщини проводили за величиною пропускання T (%), намагаючись дотримуватись однакових значень «нульового» пропускання в різних зразках.

УФ спектри поглинання записувались в діапазоні 198,0 – 350,0 нм на УФ спектрометрі «Specord M-400» в кварцових кюветах із товщиною плівки досліджуваного зразка 1 мм.

Метод визначення розчинності коолігомеру в уайт-спіриті полягає у візуальному визначенні розчинності твердого коолігомеру. У мірний циліндр наливають 10 см³ суміші уайт-спіриту та ксилену у співвідношенні 1:1, через лійку засипають попередньо подрібнений (для швидшого розчинення) коолігомер до досягнення в циліндрі мітки 15 см³. Циліндр закривають корком, після чого розчинність досліджуваного зразка визначають візуально. Одержаний розчин повинен бути прозорим.

Встановлення вуглеводневого складу фракції C₉ визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі фірми CarleErba 4100 – 01 nHP тип 3390A. Детектор ДП. Стальні капілярні колонки типу OV- 1 (BP - 1) з нерухомою фазою:

- сквалан; довжина колонки 100 м, діаметр 0,25 мм; газ-носій – азот; температура колонки 323 – 398 К, температура випарника 493 К; об'єм проби 0,2 мкл;
- поліфеніловий етер OS - 124; довжина колонки 50 м, діаметр 0,25 мм; газ-носій – азот, температура колонки 373 – 438 К, температура випарника 493 К, об'єм проби 0,2 мкл.

***Визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідини
сталагмометричним (методом відриву краплі) методом***

Визначення коефіцієнта поверхневого натягу води та водних розчинів поверхнево-активних речовин (при 291 К), здійснювали методом, який ґрунтується на зважуванні крапель [102].

У випадку повільного витікання рідини з малого отвору розмір крапель, що утворюються, залежить від густини рідини, коефіцієнта поверхневого натягу, розміру й форми отвору, а також від швидкості витікання.

При повільному витіканні змочувальної рідини з вертикальної циліндричної трубки крапля, що утвориться, має форму, показану на рис.2.3.

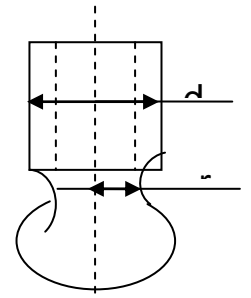


Рис. 2.3.

$$r = kR \quad (2.3)$$

де: r – радіус шийки краплі;

R – зовнішній радіус трубки;

k – коефіцієнт, що залежить від розмірів трубки й швидкості витікання ($k = 0,85 \pm 0,20$).

Очевидно, що в момент відриву вага краплі повинна дорівнювати рівнодіючій сил поверхневого натягу, що діють по довжині, рівній довжині контуру шийки у найвужчій її частині:

$$mg = 2\pi r a \Rightarrow a = \frac{mg}{2\pi k R} \Rightarrow a = \frac{mg}{\pi k d} \quad (2.4)$$

де: a – поверхневий натяг, Н/м; m – маса краплі, кг; d – діаметр трубки, м.

Проводять вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу три рази й обчислюють середнє значення.

Визначення розміру частинок емульсії методом адсорбційного титрування

Розміри частинок емульсії визначають, виходячи з того, що їх поверхня заповнена молекулами емульгатора не повністю, а частково. Це відбувається тому, що при полімеризації об'єм частинок значно збільшується порівняно з об'ємом початкових міцел. Тому, титруючи емульсію розчином емульгатора і визначаючи мінімальне значення поверхневого натягу, можна визначити момент насичення емульсії емульгатором. Цей стан називається точкою критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). При подальшому

збільшенні концентрації емульгатора в системі він буде витрачатись на утворення власних міцел.

Якщо відома початкова концентрація емульгатора в реакційному середовищі і кількість емульгатора, яка пішла на титрування до ККМ, то можна визначити кількість емульгатора (в молях), необхідного для насичення поверхні емульсійних частинок.

Площа, яку займає одна молекула емульгатора в насиченому адсорбованому шарі, складає 50 \AA^2 , виходячи з цього, визначають питому поверхню частинок 1 г коолігомеру – $S_{\text{пит}}$.

$$S_{\text{пит}} = A_s \cdot N_A \cdot n, (\text{\AA}^2/\text{г}) \quad (2.5)$$

де, A_s – площа, яку займає 1 молекула емульгатора (50 \AA^2), N_a – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$), n – кількість молей емульгатора, необхідна для насичення поверхні 1 г частинок коолігомеру.

При визначенні $S_{\text{пит}}$ з даних титрування необхідно вирахувати кількість емульгатора, який знаходиться у вихідній реакційній масі.

Отримане значення $S_{\text{пит}}$ визначає середній діаметр частинок емульсії d_v , оскільки їх густина рівна густині аморфного полістирену ($\rho_n = 1,071 \text{ г/см}^3$):

$$d_v = \frac{6}{S_{\text{пит}} \cdot \rho_n} \quad (2.6)$$

Це співвідношення отримуємо знаючи, що площа і об'єм одної сферичної частинки рівні:

$$S_0 = \pi d_v^2; V = \pi d_v^3 / 6 \quad (2.7)$$

Величина, обернена густині $1/\rho_n = V/\pi$, рівна об'єму 1 г сферичних частинок емульсії діаметром d_v , загальна площа яких становить $S_{\text{пит}}$.

Загальна питома поверхня S_{Σ} ($\text{\AA}^2/100 \text{ мл H}_2\text{O}$), яку займають молекули емульгатора в 100 мл водної фази:

$$S_{\Sigma} = A_s \cdot N_A \cdot n, \quad (2.8)$$

де, n – число молів емульгатора, необхідне для насичення поверхні частинок емульсії в 100 мл водної фази. Для знаходження n враховують кількість емульгатора і води, які містяться в пробі, а також кількість емульгатора і води добавлені при титруванні.

Кількість частинок емульсії в 100 мл водної фази в момент відбору проби:

$$N = S_{\Sigma} / S_0 \quad (2.9)$$

Проби відбирають через 20, 40, 60, 120, 180 хв від початку реакції, кожен об'ємом 5 мл. Відібрані проби титрують 5 %-им водним розчином емульгатора. Поверхневий натяг визначають методом відриву краплі описаним вище.

Методи фракціонування коолігомерів

Методи фракціонування ґрунтуються на різниці в розчинності фракцій коолігомеру з різною молекулярною масою. Розчинність зменшується із збільшенням молекулярної маси.

Метод фракційного осадження полягає у послідовному осадженні з розчину коолігомеризату окремих фракцій, молекулярна маса яких зменшується. Осадження фракцій коолігомеру виконують додаванням осаджувача до розчину коолігомеру. В результаті фракціонування для кожної фракції визначають її масову частку та середню молекулярну масу [103].

Для визначення найбільш ефективного осаджувача коолігомеру коолігомеризат об'ємом 1 мл розчиняли в бензені і додавали до нього осаджувач по 1 мл через визначений проміжок часу. Використовували осаджувачі: ізопропіловий спирт, гексан, циклогексанон, етанол, гептан, циклогексанол, циклогексан, н-бутанол, ізобутанол, петролейний етер.

Вилучення кисню з води здійснювали згідно методики [104]. Вилучення кисню проводили при температурі 369 К під вакуумом (0,023 МПа). Час кип'ятіння – 25 хв.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ В ЕМУЛЬСІЇ ПЕРШОГО РОДУ

Як відомо з літературних даних [105], при правильному підборі компонентів емульсійної системи, можна отримати продукт з високим виходом і хорошими характеристиками, проводячи процес при невисокій температурі. Важливими чинниками впливу на процес одержання НПС емульсійною коолігомеризацією є: концентрація ініціатора та емульгатора, їх природа, співвідношення компонентів реакційної системи, температура і тривалість реакції. З цих міркувань визначено вплив основних чинників на вихід та фізико-хімічні властивості коолігомерів.

Компонентами емульсійної системи (першого роду) є: дисперсна фаза (фракція C₉); дисперсійне середовище (вода); ініціатор та водорозчинний емульгатор.

В емульсіях першого роду («олія у воді») дисперсійним середовищем є вода, а дисперсною фазою – фракція C₉ (гідрофобна рідина).

3.1. Вплив природи, концентрації ініціатора та температури процесу емульсійної коолігомеризації на вихід і фізико-хімічні властивості НПС

В промисловості для процесу емульсійної полімеризації як ініціатори використовують, переважно, пероксидні сполуки, гідропероксиди ряду вуглеводнів та персульфатні сполуки [106].

Пероксиди у водному розчині при температурі вище 303 К розкладаються по зв'язках – O – O – на вільні іон-радикали, які ініціюють процес коолігомеризації.

Константи швидкості ініціювання та енергії активації термічного розкладу ініціаторів наведено в табл. 3.1 [12].

Константи швидкості ініціювання та енергії активації термічного
розкладу ініціаторів

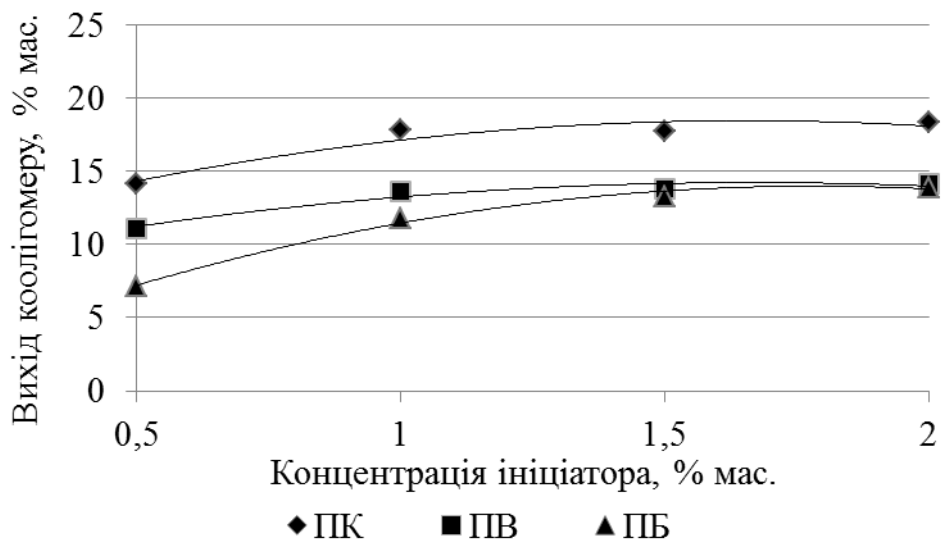
Ініціатор	$k, \cdot 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	Енергія активації, кДж/моль
ПК	7,5	100
ПВ	1,2	105
ПБ	4,7	113

Проведено коолігомеризацію в емульсії використовуючи ініціатори: розчинні у воді – пероксид водню (ПВ), персульфат калію (ПК) та розчинний у фракції C_9 – пероксид бензоїлу (ПБ).

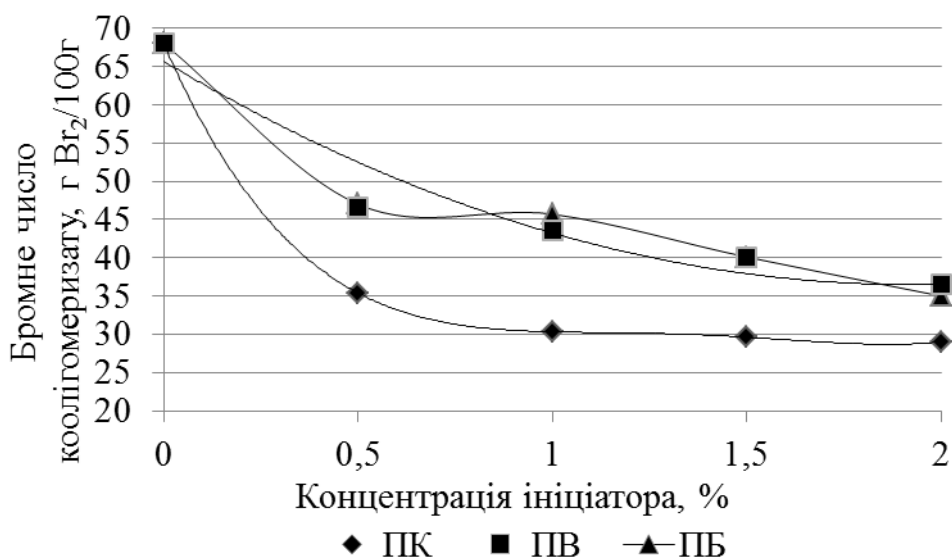
Концентрацію ініціатора розраховано на дисперсну фазу (фракцію C_9), а емульгатора – на дисперсійне середовище (воду).

Характер впливу природи ініціатора та його концентрації на вихід та основні фізико-хімічні характеристики коолігомеру досліджено здійснючи процес коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії I роду при наступних умовах: температура реакції 323 К, концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас. (у перерахунку на дисперсійне середовище (воду)), концентрація ініціаторів ПК, ПВ та ПБ в межах 0,5 – 2,0 % мас. (в перерахунку на дисперсну фазу (фракцію C_9)), співвідношення компонентів [фракція C_9] : [вода] = 1:2, швидкість перемішування – 1600 об/хв, тривалість реакції – 180 хвилин.

Температуру процесу підтримували вищою за температуру розкладу ініціатора, але не більше, ніж 373 К, для запобігання випаровування дисперсійного середовища (води).



а



б

Рис.3.1. Залежність виходу коолігомеру (а) та бромного числа коолігомеризату (б) від природи та концентрації ініціатора

За результатами досліджень встановлено (рис. 3.1), що при емульсійній коолігомеризації фракції С₉ за температури 323 К підвищення концентрації ініціатора (як водорозчинних ПВ і ПК, так і розчинного у фракції С₉ ПБ) від 0,5 до 1,0 % мас. сприяє збільшенню виходу НПС на 3,0 %, при подальшому підвищенні концентрації ініціатора (до 2,0 % мас.) вихід коолігомеру зростає незначно (на 0,5 % мас.)

З'ясовано, що найвищий вихід продукту – 17,8 % мас. (в перерахунку на фракцію С₉), або 36,9 % мас. (в перерахунку на ненасичені вуглеводні фракції) досягається при використанні як ініціатора ПК концентрацією

1,0 % мас. Вихід продукту розраховували як відношення маси отриманого коолігомеру до маси фракції С₉. Одержано світлий коолігомер (показник кольору 30 мг I₂/100 мл) з молекулярною масою 685, бромним числом (показник ненасиченості) 30,3 г Br₂/100 г та температурою розм'якшення 358 К.

Використання водорозчинного ініціатора ПВ у процесі коолігомеризації в емульсії супроводжується зниженням показників якості готового продукту – одержано коолігомер з низьким виходом (13,6 % мас.) та високою ненасиченістю (43,5 г Br₂/100 г), що вказує на низьку активність даного ініціатора.

Встановлено, що в присутності ініціатора ПБ, розчинного у фракції С₉, отримано коолігомер з низьким виходом 11,8 % мас. та високим бромним числом 45,7 г Br₂/100 г. Ненасиченість коолігомерів (показник бромного числа) при цьому корелюється із зміною виходу продукту.

Фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів подано в табл. 3.2.

Встановлено, що концентрація ініціатора незначно впливає на молекулярну масу коолігомеру, проте, має вплив природа ініціатора. При використанні ініціаторів, розчинних у дисперсійному середовищі, одержано коолігомери із вищою молекулярною масою (625 – 690), ніж у присутності ініціатора, розчинного у дисперсній фазі (480).

Показник кольору продукту при використанні водорозчинних ініціаторів є невисоким (20 – 40 мг I₂/100 мл за ЙМШ) і незначно змінюється при збільшенні концентрації ініціаторів.

Емульсія, яка утворюється за участі пероксиду бензоїлу є достатньо стабільною, і не розшаровується впродовж 24 год, на відміну від емульсії, утвореної водорозчинними ініціаторами, яка розшаровується на дві фази за 30 – 60 хв після закінчення процесу. Виділення коолігомеру із стійкої емульсії є досить складним і потребує додаткового осадження. Тому, для встановлення основних закономірностей емульсійної коолігомеризації

ненасичених вуглеводнів фракції C_9 , подальші дослідження проведено з використанням водорозчинних ініціаторів (ПК, ПВ).

Таблиця 3.2

Залежність фізико-хімічних характеристик коолігомерів від природи та концентрації ініціатора

($T=323\text{ K}$, $\tau=180\text{ хв}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] = 1:2;

$C_{em(E-30)}=0,7\text{ \% мас.}$; швидкість перемішування 1600 об/хв)

Показники	Ініціатор											
	ПК				ПВ				ПБ			
Концентрація, % мас.	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Молекулярна маса	650	690	685	685	625	640	645	645	455	480	475	475
Температура розм'якшення, К	348	358	354	353	343	348	348	345	340	342	344	346
Колір за ЙМШ*, мг $I_2/100\text{ мл}$	20	20	30	40	20	20	30	30	50	50	50	50

*ЙМШ – йодометрична шкала.

Дослідження залежності виходу коолігомеру від зміни температури проведення реакції коолігомеризації при використанні водорозчинних ініціаторів різної природи здійснено в інтервалі температур 303 – 353 К, що обмежено природою і межами кипіння дисперсійного середовища. Співвідношення компонентів [фракція C_9] : [вода] = 1:2, концентрація ініціаторів ПК і ПВ – 1,0 % мас., концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас., інтенсивність перемішування реакційної суміші – 1600 об/хв, тривалість реакції коолігомеризації – 180 хвилин.

Підвищення температури реакції від 303 до 323 К сприяє збільшенню виходу коолігомеру (від 14,6 до 17,8 % мас. – ПК; від 12,3 до 13,6 % мас. – ПВ). Подальше збільшення температури (до 353 К) є недоцільним, оскільки приріст виходу НПС є незначним (до 18,2 % мас.). Незначний вплив температури та концентрації ініціатора на проходження вільнорадикального процесу, яким є коолігомеризація в емульсії ініційована водорозчинними

ініціаторами, ймовірно, пов'язаний із механізмом емульсійної коолігомеризації [107,108].

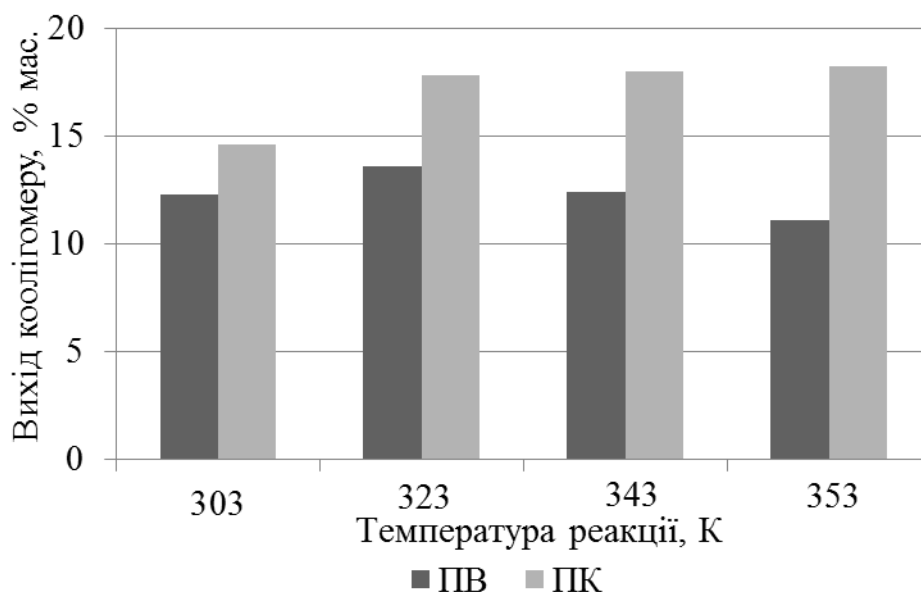
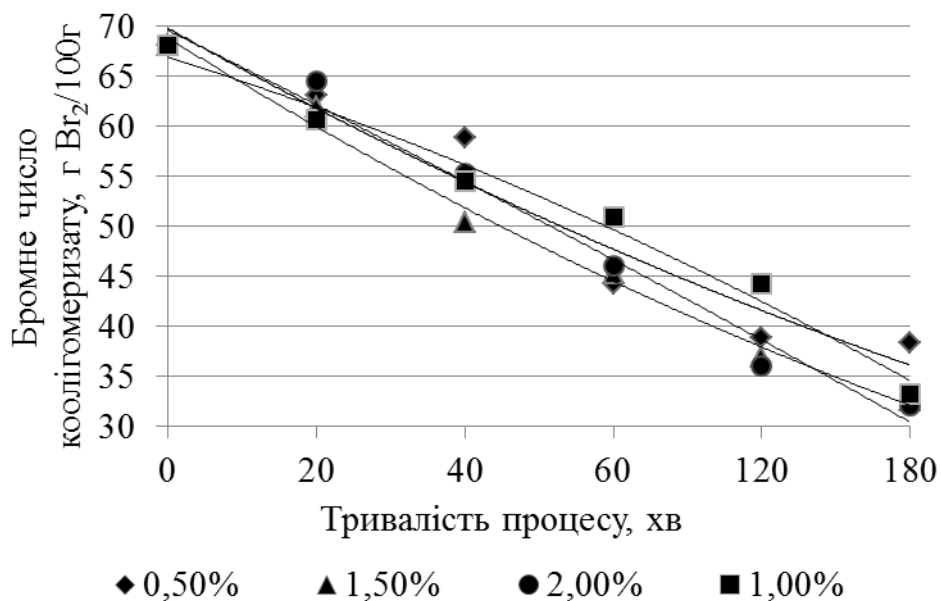


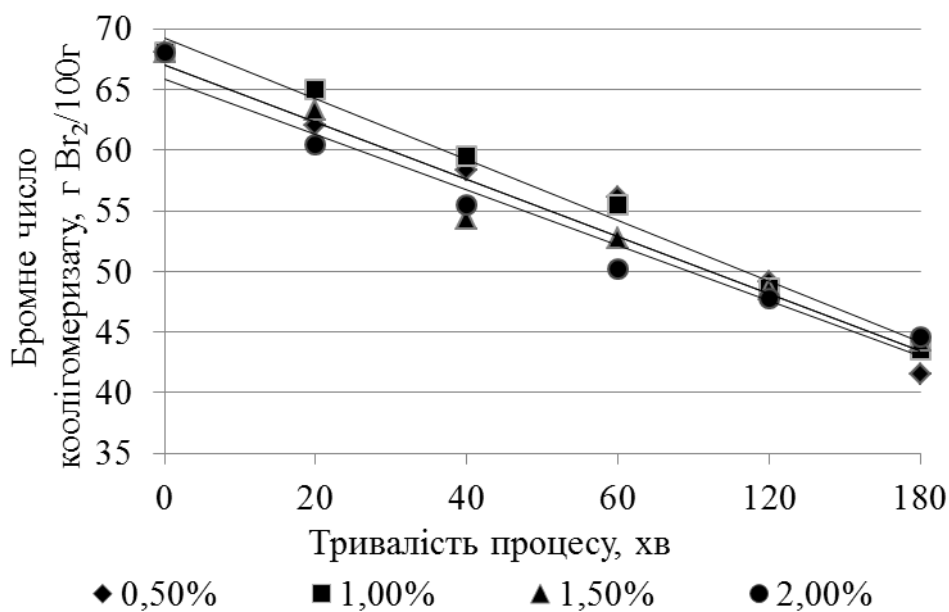
Рис. 3.2. Залежність виходу коолігомеру від температури процесу та природи ініціатора

Щодо фізико-хімічних характеристик коолігомеру, то бромне число змінюється в межах – від 48,1 до 49,5 г Br₂/100г для ПВ, від 37,1 до 33,2 г Br₂/100г для ПК, і корелюється з виходом коолігомеру; при цьому дещо погіршується колір (при 303 К – 20, при 353 К – 40 мг I₂/100мл для ПВ і ПК) і знижується молекулярна маса (при 303 – 323 К – від 690 до 640 для ПК, від 640 до 625 для ПВ). Температура розм'якшення є фізичною характеристикою, що визначає теплостійкість коолігомеру, тобто визначає здатність та можливість його технологічної переробки. Температура розм'якшення практично незмінна в усьому інтервалі температур, і знаходиться в межах 340 – 350 К для ПВ, 347 – 358 К для ПК. Одержані коолігомери повністю розчинні в уайт-спіриті.

З метою визначення динаміки зміни бромного числа коолігомеризату впродовж реакції коолігомеризації при використанні ініціаторів різної природи, проводили дослідження при температурі 323 К та концентрації ініціаторів в межах 0,5 – 2,0 % мас. (рис. 3.2). Впродовж рівних проміжків часу проведення експерименту визначали ненасиченість коолігомеризату методом відбору проб з реакційної суміші.



а



б

Рис. 3.3. Залежність бромного числа коолігомеризату від тривалості реакції коолігомеризації з використанням ініціатора:

а – персульфату калію (ПК); б – пероксиду водню (ПВ)

($T = 323 \text{ K}$, $\tau = 180 \text{ хв}$, $C_{em(E-30)} = 0,7 \text{ \% мас.}$,

$C_{in(ПК)} = 0,5 \dots 2,0 \text{ \% мас.}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] = 1:2;

швидкість перемішування – 1600 об/хв)

Бромне число коолігомеризату зменшується лінійно впродовж всього часу проведення реакції коолігомеризації:

– для ПК від 68,0 г Br₂/100г до 38,4 г Br₂/100 г при концентрації 0,5 % мас.; до 36,3 г Br₂/100 г - 1,0 % мас.; до 37,6 г Br₂/100 г – 1,5 % мас.; до 37,1 г Br₂/100 г – 2,0 % мас.,

– для ПВ від 68,0 г Br₂/100 г до 41,5 г Br₂/100 г – 0,5 % мас.; до 43,5 г Br₂/100 г – 1,0 % мас.; до 44,3 г Br₂/100 г – 1,5 % мас.; до 44,6 г Br₂/100 г – 2,0 % мас.

Аналізуючи динаміку зміни бромного числа коолігомеризату при температурі реакції 323 К та концентрації ініціатора ПК 0,5 – 2,0 % мас. (рис. 3.3), встановлено, що для емульсійної коолігомеризації фракції С₉ характерним є практично лінійне зменшення ненасиченості коолігомеризату впродовж всієї тривалості реакції. Найвищий ступінь перетворення ненасичених вуглеводнів спостерігається при використанні водорозчинного ініціатора ПК концентрацією 1,0 % мас.

У процесі емульсійної коолігомеризації при ініціюванні ПК отримано коолігомери із високим значенням виходу (17,8 % мас.) та середньої молекулярної маси (685) і низьким показником колірності (20-30 мг I₂/100мл).

Отже, в результаті експериментальних досліджень встановлено наступні оптимальні умови процесу коолігомеризації в емульсії: T_{пр} = 323 К; C_{ін (ПК)} = 1,0 % мас.

Важливим фактором впливу на характеристики НПС є рН реакційного середовища, який також впливає на стійкість колоїдної системи. Визначення рН реакційної суміші здійснювали приладом рН-301 (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Залежність рН середовища від співвідношення фаз [фракція С₉]:[вода]

Об'ємна частка фракції С ₉ , %	20	25	33	50	67	75
Об'ємна частка води, %	80	75	67	50	33	25
рН середовища	6,5	6,3	6,0	5,8	6,1	5,8

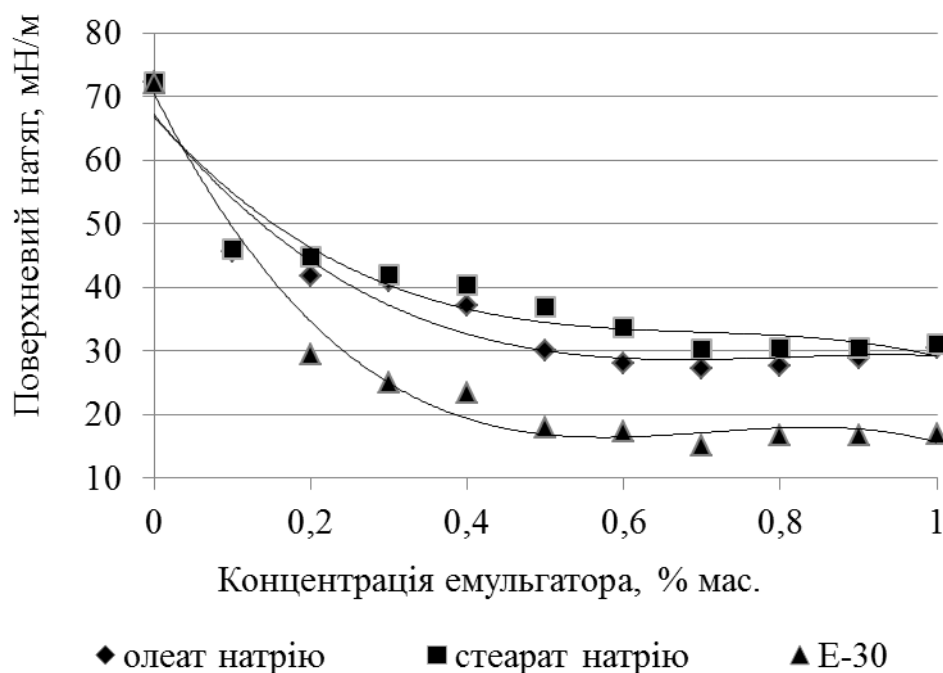
Оскільки рН реакційного середовища знаходиться в межах (5,8-6,5), вважаємо, що немає необхідності додаткового введення речовин, що регулюють рН системи.

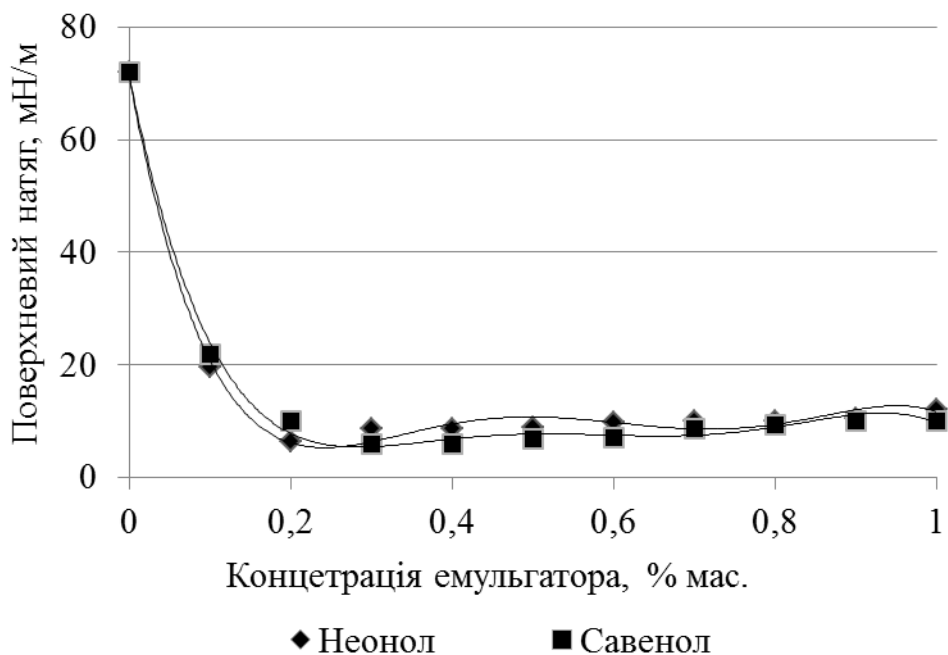
3.2. Вплив природи та концентрації емульгатора на вихід та основні фізико-хімічні властивості коолігомеру

Для створення емульсії першого роду використано наступні емульгатори:

- аніоноактивні: Е-30 (суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною карбонового ланцюга – C_{15}), стеарат натрію та олеат натрію;
- неіоногенні: неонол, савенол;

Вивчення впливу природи та концентрації емульгатора на процес емульсійної коолігомеризації фракції C_9 здійснено з використанням емульгаторів аніонного та неіоногенного типів. Для коректного визначення необхідних кількостей емульгаторів встановлено значення їх критичних концентрацій міцелоутворення (ККМ) [4]. Результати визначень наведено на рис. 3.4.





б

Рис.3.4. Ізотерма поверхневого натягу фаз для емульгаторів:
а) аніоноактивного типу; б) неіоногенного типу

Аніоноактивні емульгатори забезпечують найнижче значення поверхневого натягу при концентрації емульгатора 0,7 % мас. При цьому найефективніше впливає на зниження поверхневого натягу (до 15,2 мН/м) емульгатор Е-30 (рис. 3.4 а). Для емульгаторів стеарату і олеату натрію спостерігається зниження поверхневого натягу, відповідно, до 30,3 і 27,3 мН/м. Для даних емульгаторів характерне стрімке зниження поверхневого натягу в області ККМ, після якої він практично не змінюється, що не суперечить літературними даними [109].

Також суттєво відрізняється стійкість емульсії: для емульгатора Е-30 – до 30 хв, для емульгаторів стеарату і олеату натрію – до 10 хв.

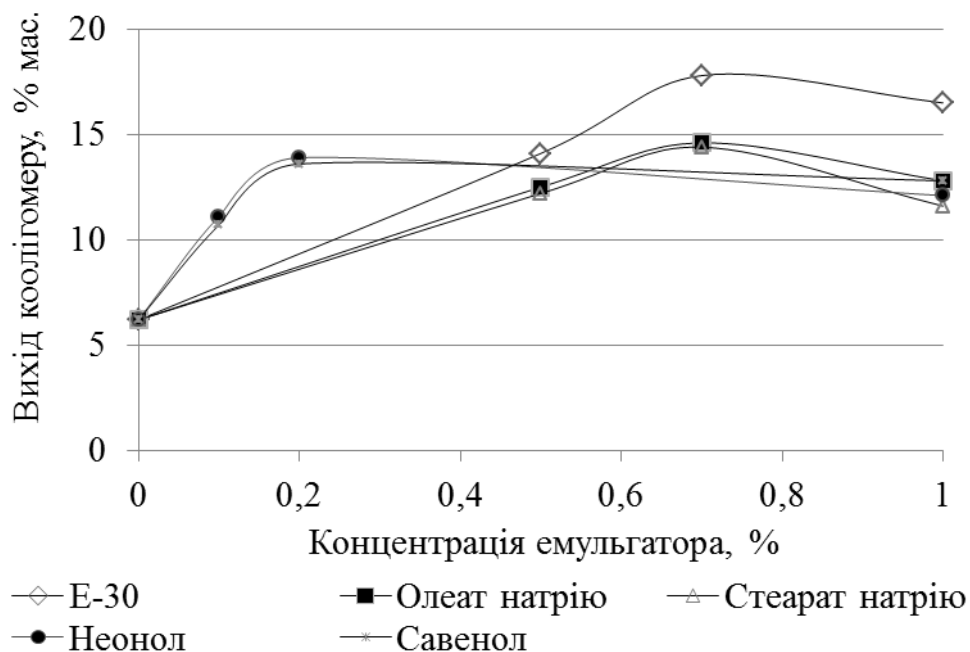
Точка ККМ для неіоногенних емульгаторів (рис. 3.4 (б)) досягається при низькій концентрації емульгатора (0,2 – 0,3 % мас.), а поверхневий натяг при цьому становить 6,3 мН/м для неонолу та 5,9 мН/м для савенолу, і є значно нижчим, ніж для аніоноактивних емульгаторів.

Для визначення впливу природи емульгатора на фізико-хімічні властивості коолігомеру, проводять процес коолігомеризації в емульсії при наступних умовах:

- температура процесу 323 К;
- співвідношення компонентів [фракція C₉] : [вода] = 1:2;
- концентрація ініціатора персульфату калію – 1,0 % мас.;
- концентрація емульгаторів в межах [0,5...1,0 %];
- тривалість реакції – 180 хв;
- рН середовища – 6,0.

Процес здійснюють при різних способах стабілізації колоїдної системи:

- за відсутності емульгатора (беземульгаторна система);
- система, що містить емульгатор при концентрації нижчій за ККМ;
- система, що містить емульгатор при концентрації відповідній ККМ;
- система, що містить емульгатор при концентрації вищій за ККМ.



a

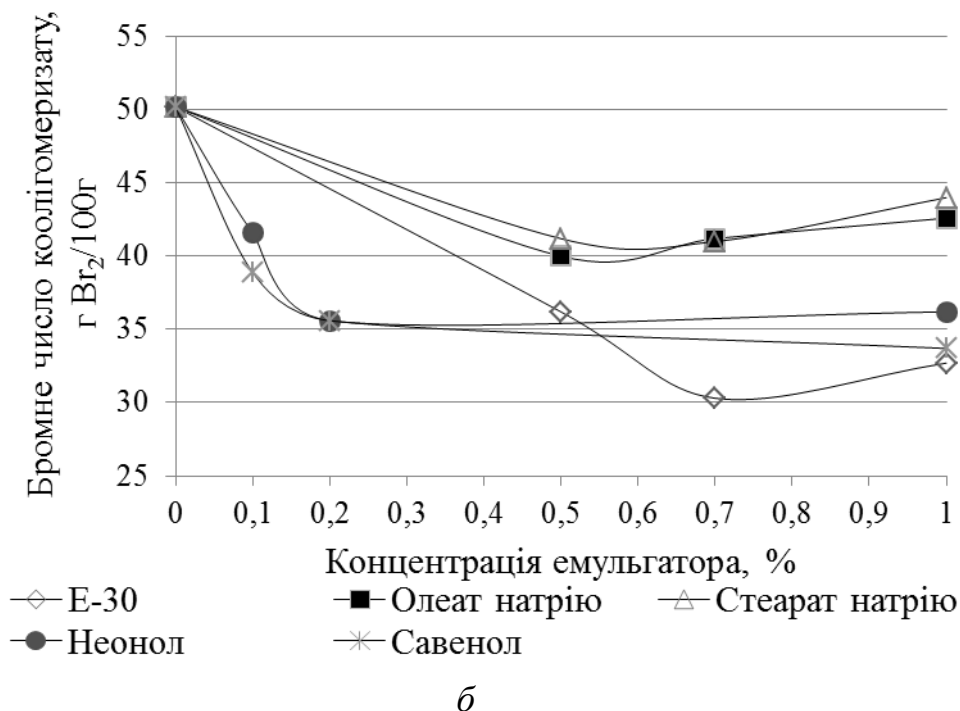


Рис.3.5. Залежність виходу коолігомеру (а) та бромного числа коолігомеризату (б) від природи та концентрації емульгатора

Як показують результати дослідження, концентрація та природа емульгатора мають значний вплив на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів (табл. 3.4). Встановлено, що зростання концентрації емульгатора сприяє збільшенню виходу та покращенню властивостей продукту. Однак ця залежність проявляється до концентрації емульгатора, що відповідає його ККМ. При подальшому збільшенні кількості емульгатора вихід коолігомеру зменшується.

При використанні аніоноактивного емульгатора Е-30 з концентрацією 0,7 % мас., що відповідає його ККМ, одержано коолігомер із виходом 17,8 % мас. та хорошими фізико-хімічними властивостями (БЧ = 33,3 г Br₂/100 г, ММ = 685, К = 30 мг I₂/100мл, Тр = 358 К). Використання емульгаторів солей лужних металів з жирними кислотами, а саме олеату та стеарату натрію, не забезпечує задовільного результату. Одержані коолігомери характеризуються низьким виходом та молекулярною масою та показником кольору (40 мг I₂/100мл).

При емульгуванні системи неіоногенними емульгаторами (неонол, савенол) отримано коолігомери з невисоким виходом (до 13,6 % мас.), які

характеризуються високою молекулярною масою (до 790). При цьому ненасиченість коолігомерів коливається в межах 41,6...33,7 г Br₂/100 г, а температура розм'якшення змінюється в інтервалі 346...353 К.

Таблиця 3.4

Залежність виходу коолігомеру від концентрації емульгаторів різної природи

($T=323\text{ K}, \tau=180\text{ хв}$, об'ємне співвідношення [фракція C₉] : [вода] = 1:2,

$C_{\text{ін}}(\text{ПК})=1,0\text{ \% мас.}$; швидкість перемішування 1600 об/хв.)

Емульгатор	Концентрація, % мас.	Молекулярна маса	Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100мл	Температура розм'якшення, К
Без емульгатора	0	400	50	340
Е-30	0,5	685	20	357
	0,7	685	30	358
	1,0	690	30	348
Олеат натрію	0,5	590	40	353
	0,7	575	40	348
	1,0	565	40	344
Стерат натрію	0,5	590	40	350
	0,7	575	40	348
	1,0	570	40	343
Неонол	0,1	750	30	346
	0,2	795	30	350
	1,0	765	30	348
Савенол	0,1	720	30	350
	0,2	790	30	352
	1,0	750	30	353

Відомо, що середній розмір частинок емульсії, який утворюється в присутності неіоногенних емульгаторів, у декілька разів більший від розмірів частинок емульсій, отриманих з використанням аніоноактивних емульгаторів. Тому, у міцелах неіоногенних емульгаторів утворюються коолігомери із довшим ланцюгом, ніж у міцелах аніоноактивних емульгаторів, і, відповідно, з вищою молекулярною масою (720...795).

В результаті проведення процесу у беземульгаторній системі одержано коолігомер з низьким виходом (6,2 % мас.), високим бромним числом (50,2 г Br₂/100г) та низькою молекулярною масою (400). Також утворені емульсії під час диспергування без додавання емульгатора, нестійкі через

значну вільну поверхневу енергію. Краплі рідини зливаються одна з одною (відбувається коалесценція) і система швидко розшаровується. Зниження поверхневого натягу відбувається за рахунок утворення поверхнево – активних олігомерів, за рахунок приєднання молекул мономеру до сульфатних іон-радикалів. Олігомерні ПАР, адсорбуючись на поверхні частинок, стабілізують їх.

Однак, синтез беземульгаторних коолігомерів викликає значний інтерес у зв'язку з кращими оптичними властивостями коолігомерів, а також відсутністю забруднень продукту емульгатором [110].

Молекулярна маса коолігомеру залежить від кількості полімерно-мономерних частинок (ПМЧ), яка у свою чергу залежить від концентрації емульгатора. Вагається, що низький вихід продукту спричинений тим, що при концентраціях значно нижчих ККМ утворюється невелика кількість міцел або їх утворення не відбувається.

Під час проведення реакції коолігомеризації при концентрації емульгатора, яка перевищує ККМ, у всіх випадках спостерігають зменшення виходу коолігомеру. Отже, надлишкова кількість емульгатора негативно впливає на процес коолігомеризації в емульсії.

Вибір природи емульгатора визначають його доступністю, здатністю забезпечувати необхідну швидкість реакції коолігомеризації, і можливістю біологічно розкладатись при очистці стічних вод.

Отже, згідно з одержаними результатами, із запропонованих емульгаторів для подальших досліджень обрано аніоноактивний емульгатор Е – 30, який має промислове застосування. Даний емульгатор зменшує поверхневий натяг (до 15,2 мН/м) порівняно з іншими аніоноактивними емульгаторами, завдяки чому є найбільш ефективним емульгатором для отримання прямих емульсій (І – го роду). Оптимальна концентрація емульгатора Е – 30 становить 0,7 % мас.

3.3. Вплив інтенсивності перемішування на процес коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в емульсії I роду

Процес утворення емульсій у своїй основі – механічний. Швидкість емульгування залежить від механічних факторів: чим вона більша, тим швидше емульсія досягає максимального, або близького до нього ступеня дисперсності. Емульгування здійснюють механічним перемішуванням компонентів емульсії за допомогою мішалки. Вплив на швидкість емульгування має величина міжфазного натягу: чим він нижчий, тим швидше утворюється емульсія [111].

Відомо, що швидкість перемішування впливає на однорідність температури в реакційному об'ємі, а також на розміри частинок емульсії (міцел). Оскільки температура та концентрація ініціатора у досліджуваному діапазоні несуттєво впливають на перебіг емульсійної коолігомеризації, основний вплив на процес має сам процес емульгування, який суттєво залежить від інтенсивності перемішування реакційного середовища. Очевидно, основний вплив на процес має саме емульгування, яке суттєво залежить від інтенсивності перемішування реакційного середовища. Тому, розглянуто швидкість перемішування як один із визначальних факторів, який впливає на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів. Для виявлення впливу інтенсивності механічного перемішування на процес коолігомеризації в емульсії проведено серію дослідів.

Дослідження проводили за оптимальних умов ($T = 323 \text{ K}$, $C_{\text{ін (ПК)}} = 1,0 \text{ \% мас.}$, $C_{\text{ем (E-30)}} = 0,7 \text{ \% мас.}$, $\tau = 180 \text{ хв}$, об'ємне співвідношення фаз [фракція C₉] : [вода] = 1:2) інтенсивність перемішування варіювали шляхом зміни числа обертів мішалки у діапазоні 400 – 2000 об/хв.

Контроль за перебігом емульсійної коолігомеризації здійснювали за в'язкістю та густиною реакційного середовища. Встановлено, що в'язкість емульсії впродовж реакції (0 – 180 хв) зростає від 0,92 до 2,44 Па·с, а густина – від 902 до 947 кг/м³. Відносно незначний приріст в'язкості та густини в процесі коолігомеризації можна пояснити використанням як дисперсійного середовища води ($\eta_{\text{води}} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $\eta_{\text{фр. C}_9} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$).

Вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту і ненасиченість коолігомеризату виражено через зміну значення критерію Рейнольдса для режиму перемішування реакційного середовища (рис. 3.7).

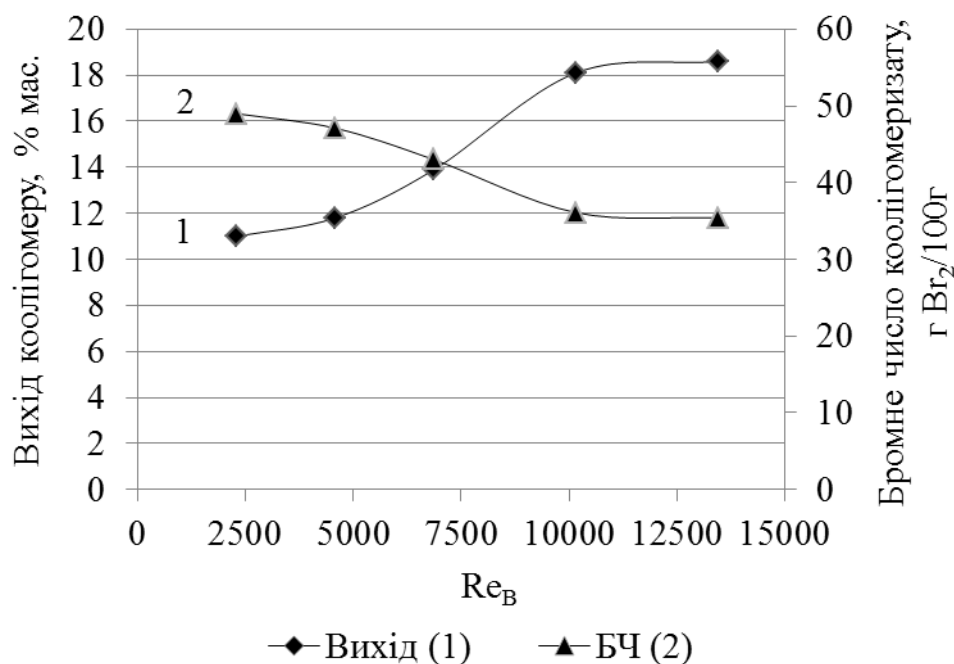


Рис. 3.6. Вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту і ненасиченість коолігомеризату

Отриманий критерій Рейнольдса для швидкостей 400 – 1200 об/хв знаходиться в межах $6870 > Re > 2290$, тобто реакція емульсійної коолігомеризації відбувається у перехідній області. Збільшення кількості обертів перемішуючого пристрою до 1600 об/хв приводить до переходу в турбулентний режим ($Re = 10120$), що позитивно впливає на процес коолігомеризації, оскільки при цьому збільшується вихід продукту (400 об/хв – 10,5 % мас., 2000 об/хв – 18,6 % мас.).

Значення критерію Рейнольдса є прямопропорційним числу обертів перемішуючого пристрою. Згідно експериментальних досліджень, основним фактором впливу є кількість обертів мішалки, оскільки густина і в'язкість емульсії у ході процесу зростають відносно незначно. Це підтверджує теоретичні відомості про необхідність механічного перемішування для ефективного емульгування і пояснюється створенням більш однорідної дисперсійної системи та забезпеченням рівномірної концентрації компонентів емульсійної коолігомеризації.

Залежність фізико-хімічних характеристик коолігомеру від інтенсивності перемішування

($T = 323 \text{ K}$; співвідношення [вуглеводнева фракція] : [вода] = 1:2;

$C_{in (ПК)} = 1,0 \text{ \% мас}$; $\tau = 180 \text{ хв}$)

Назва	Швидкість перемішування, об/хв			
	800	1400	1600	1800
Колір за ЙМШ, мг $J_2/100\text{мл}$	20	20	20	20
Молекулярна маса	680	685	695	690
Температура розм'якшення, К	352	353	358	358

Встановлено також, що збільшення швидкості перемішування приводить до зменшення бромного числа коолігомеризату. Водночас фізико-хімічні показники коолігомеру (колір, молекулярна маса та температура розм'якшення) від інтенсивності перемішування практично не залежать.

Слід зауважити, що збільшення кількості обертів перемішуючого пристрою від 1600 до 1800 об/хв. сприяє незначному приросту виходу коолігомеру. Отже, подальші дослідження проведено при швидкості перемішування 1600 об/хв, яка є достатньою для рівномірного розподілення мономерної фази у дисперсійному середовищі.

3.4. Вплив тривалості процесу на вихід і властивості НПС

З метою визначення впливу тривалості реакції на проходження коолігомеризації в емульсії, проведено дослідження в часовому інтервалі 60 – 300 хв, за наступних умов:

- співвідношення [фракція C_9] : [вода] = 1:2;
- температура процесу 323 К;
- концентрація персульфату калію 1,0 % мас.;
- концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас.

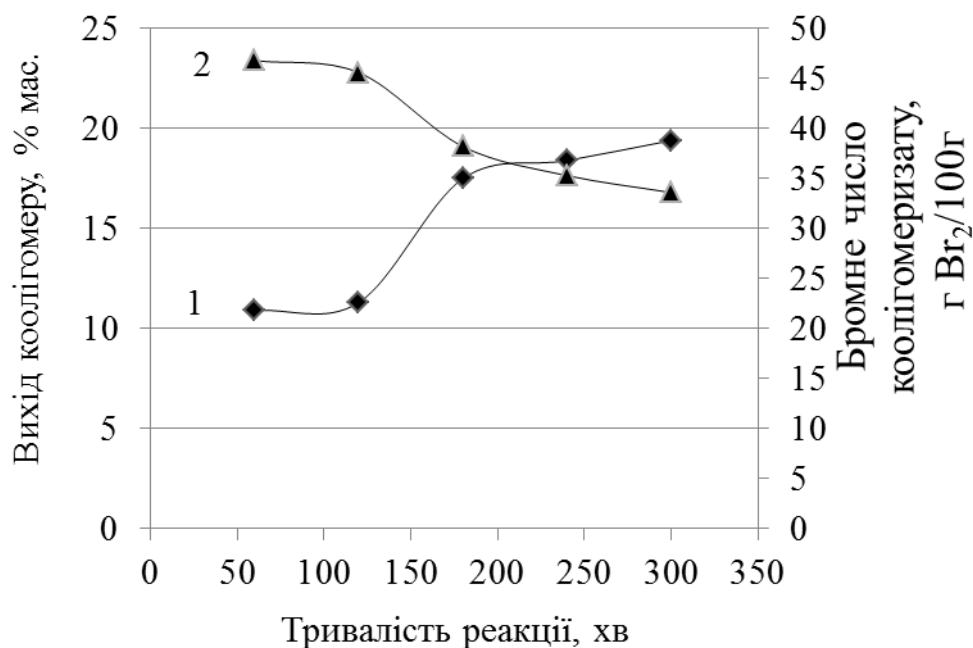


Рис. 3.7. Вплив тривалості емульсійної коолігомеризації на вихід НПС (пряма 2) і бромне число (пряма 1) коолігомеризату ($T=323\text{ K}$; $[\text{фракція } C_9] : [\text{вода}] = 1:2$; $C_{\text{иниц(ПК)}}=1,0\text{ \% мас.}$, $C_{\text{ем(Е-30)}}=0,7\text{ \% мас.}$)

Встановлено, що основні ненасичені компоненти фракції вступають в реакцію коолігомеризації впродовж перших 60 – 180 хв. процесу, коли вихід НПС зростає від 10,9 до 19,4 % мас. При тривалості процесу коолігомеризації в емульсії більше 180 хв спостерігаємо незначне зростання виходу НПС (від 17,5 до 19,4 % мас.), також підвищується показник кольору за ЙМШ (від 20 до 50 мг I₂/100 мл) і знижується температура розм'якшення отриманого продукту (від 356 до 346 К). Оскільки показник кольору відіграє важливу роль в оцінці можливих областей використання коолігомерів, то недоцільно, з точки зору витрати енергоресурсів, проводити процес впродовж 300 хв.

3.5. Вплив співвідношення компонентів на вихід і фізико-хімічні властивості НПС

Дисперсійне середовище, в якому диспергують мономери (вода) зазвичай становить до 300 % від маси мономерів (60,0 – 80,0 % від маси емульсії). Дисперсна фаза – 15,0 – 35,0 % від маси емульсії, що становить

60,0 – 99,0 % від маси готового продукту. Співвідношення дисперсійного середовища і дисперсної фази визначаються умовами коолігомеризації [74].

Досліджено вплив об'ємного співвідношення компонентів [дисперсна фаза] : [дисперсійне середовище] в межах 1:1 ÷ 1:4 на вихід і фізико-хімічні властивості продукту. Температура процесу 323 К; концентрація ініціатора ПК 1,0 % мас.; концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас.; тривалість процесу 180 хв. Результати досліджень наведено на рис. 3.8.

Встановлено, що збільшення частки води вдвічі, відносно фракції С₉, у вихідній рецептурі емульсійної системи сприяє зростанню виходу коолігомеру. Так, при співвідношенні компонентів [фракція С₉] : [вода] = 1:2 вихід коолігомеру становить 17,8 % мас., що значно перевищує виходи, одержані при інших співвідношенні 1:1. При співвідношенні 1:3 одержано співставний вихід продукту, однак використання великої кількості води призводить до збільшення дисперсності системи, а з технологічної точки зору – до збільшення стічних вод, і тому є недоцільним. Тому, оптимальним співвідношенням [дисперсна фаза (фракція С₉)] : [дисперсійне середовище (вода)] для процесу емульсійної коолігомеризації є співвідношення 1:2.

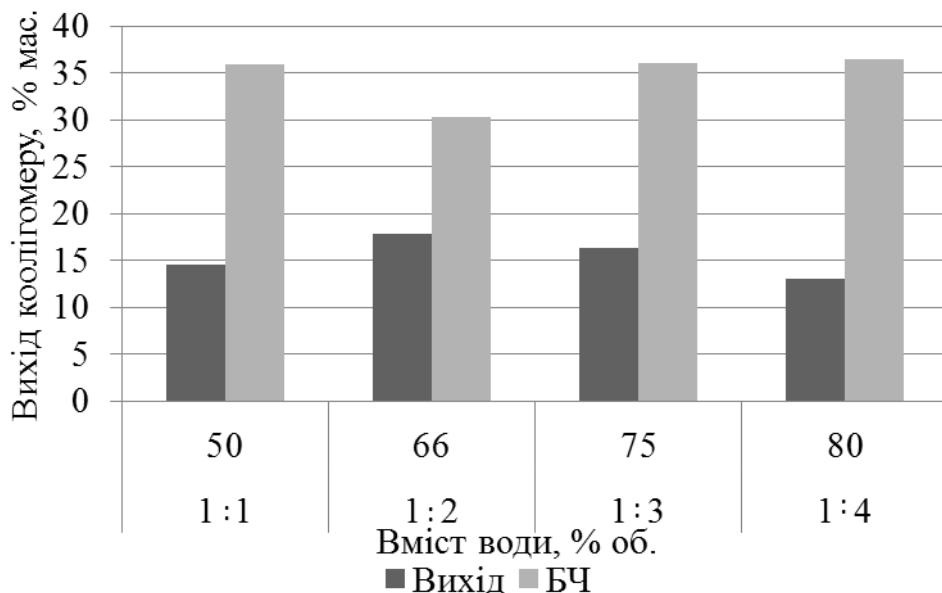


Рис. 3.8. Залежність виходу та бромного числа коолігомеру від вмісту води в реакційній системі

($T = 323 \text{ K}$, $\tau = 180 \text{ хв}$; $C_{\text{ін(ПК)}} = 1,0 \text{ \% мас}$, $C_{\text{ем(Е-30)}} = 0,7 \text{ \% мас.}$, швидкість перемішування – 1600 об/хв)

Закономірно змінюється бромне число коолігомеру і корелюється з виходом. Показник кольору отриманого коолігомеру незначно залежить від кількості дисперсійного середовища, і знаходиться в межах 20 – 30 мг I₂/100 мл.

Тому оптимальним співвідношенням [дисперсна фаза (фракція C₉)] : [дисперсійне середовище (вода)] для процесу емульсійної коолігомеризації обрано співвідношення – 1:2.

3.6. Вивчення впливу природи розчинника на вихід і характеристики коолігомерів отриманих емульсійною коолігомеризацією

В емульсійній системі мономер (суміш мономерів) емульговані в рідині (у воді), яка не є для них розчинником, у присутності емульгатора.

В діапазоні температур 323–363 К основним компонентом, який вступає в реакцію коолігомеризації є стирен, частково вінілтолуен і його похідні. Значну частину нереакційноздатних вуглеводнів фракції C₉ складають ксилени і похідні бензену. Таким чином, одержуємо систему, в якій одночасно міститься і мономер (ненасичені вуглеводні) і розчинник (нереакційноздатні вуглеводні). Під час коолігомеризації отримують коолігомер в розчині вуглеводнів, що не беруть участі в реакції. Отже, взаємодія розчинника з різними мономерними ланками залежить від будови цих ланок та природи розчинника.

Згідно з теорією осадження полімерів Флорі-Хаггенса полімер можна осадити з розчину підбором розчинника і осаджувача [112]. Слід зауважити, що деякі системи розчинник – осаджувач можуть володіти набагато кращою розчинною здатністю у порівнянні з одним чистим розчинником. Отже, зроблено припущення, що при додаванні розчинника до системи, яка складається із фракції C₉, ініціатора та емульгатора, коолігомер буде осаджуватися впродовж реакції коолігомеризації. Теоретичний максимум різниці параметрів розчинності компонентів повинен складати 2 – 3 одиниці.

Розчинники обрано згідно літературних даних, які використовують для осадження полістирену [112], а саме: ізопропіловий спирт, гексан,

циклогексанон, етанол, гептан, циклогексанол, циклогексан, н-бутанол, ізобутанол, петролейний етер. Дослідження проводили за методикою (див. розділ 2, п.п.2.3).

Таблиця 3.6

Підбір ефективного розчинника для розчину коолігомеризату

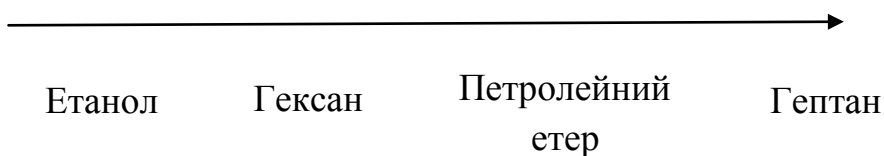
Розчинник	Об'ємне співвідношення [розчинник]:[коолігомеризат]		
	1:1	2:1	3:1
Ізопропіловий спирт	-	-	-
Гексан	+	+	+
Циклогексанон	-	-	-
Етанол	+	+	+
Гептан	+	+	+
Циклогексанол	+	-	-
Циклогексан	-	-	-
н-бутанол	+	-	-
Ізобутанол	+	-	-
Петролейний етер	+	+	+

Позначення:

«-» - зміни не відбуваються при додаванні розчинника;

«+» - відбувається помутніння розчину після додавання розчинника.

При додаванні по 1 мл розчинника у зразках з гексаном, етанолом, петролейним етером, гептаном, циклогексанолом, н-бутанолом, ізобутанолом, циклогексаноном – розчини помутніли. Після додавання другої порції розчинника коолігомер виділився в чотирьох перших зразках. При додаванні третьої порції спостерігали аналогічні результати експерименту, що і у попередньому випадку. За результатами досліджень найбільш ефективні розчинники можна розмістити в ряд:



Попередньо визначено оптимальну концентрацію емульгатора Е - 30 та встановлено ККМ. Визначення поверхневого натягу здійснено

сталагмометричним методом (див.методику). Результати досліджень зображено на рис. 3.9.

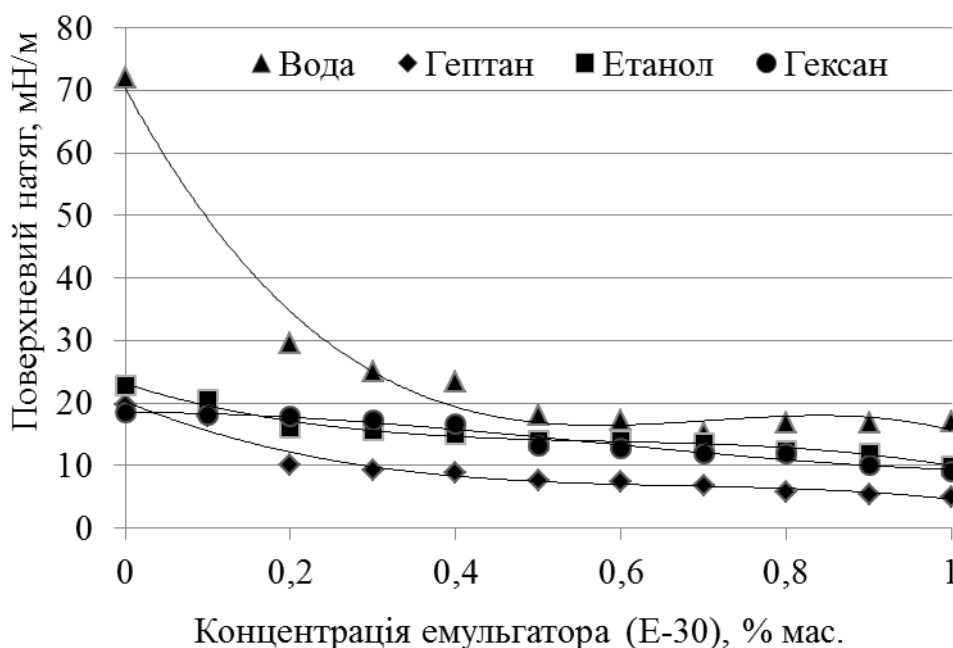


Рис.3.9. Ізотерма поверхневого натягу емульгатора E-30 у присутності розчинників різної природи

З представлених графічних залежностей, видно, що ККМ для гептану та етанолу досягнуто при концентрації емульгатора E-30 – 0,2 % мас, для гексану – 0,5 % мас., для води – 0,7 % мас. При цьому, спостерігається різке зменшення поверхневого натягу: для етанолу – від 22,8 до 9,9 мН/м; для гептану – від 19,6 до 4,9 мН/м; для гексану – від 18,4 до 9,6 мН/м; для води – від 72,0 до 16,9 мН/м. Характер зміни поверхневого натягу етанолу та води в присутності ПАР повністю співпадає з класичними теоретичними уявленнями [59]. У випадку використання гексану та гептану різкого зменшення поверхневого натягу у точці ККМ не зафіксовано, що, імовірно, пов'язано із природою даних розчинників. Очевидно, що подальше збільшення кількості емульгатора (вище ККМ) не має значного впливу на поверхневий натяг.

Речовини, які використовуються в промислових процесах – гексан, гептан та етанол, що розчиняють компоненти фракції C₉, одночасно є осаджувачами коолігомерів з розчину непрореагованих вуглеводнів.

Вплив концентрації емульгатора на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомерів у присутності розчинників різної природи

($T = 323 \text{ K}$, $C_{in} (ПК) = 1,0 \text{ \% мас.}$, об'ємне співвідношення [фракція C_9] :

[розчинник] = 1:1, $\tau = 180 \text{ хв}$).

Найменування показника	Концентрація емульгатора, % мас. (у перерахунку на фракцію C_9)			
	2	3	4	5
Концентрація емульгатора, %мас	0,1	0,2	0,4	0,6
Гептан				
Вихід, %	9,7	11,9	11,0	11,5
Бромне число, г $Br_2/100 \text{ г}$	46,3	42,1	42,6	43,3
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100 \text{ мл}$	40	40	40	40
Температура розм'якшення, К	346	346	352	353
Молекулярна маса	560	570	570	565
Гексан				
Вихід, %	9,0	12,2	12,5	12,9
Бромне число, г $Br_2/100 \text{ г}$	43,2	38,9	38,3	39,1
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100 \text{ мл}$	30	30	30	30
Температура розм'якшення, К	345	348	350	353
Молекулярна маса	570	580	585	590
Етанол				
Вихід, %	10,0	13,8	14,3	15,0
Бромне число, г $Br_2/100 \text{ г}$	40,7	37,8	30,3	31,7
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100 \text{ мл}$	30	30	30	40
Температура розм'якшення, К	352	349	358	355
Молекулярна маса	560	575	595	590

В результаті процесу коолігомеризації у присутності етанолу отримано дві фази, одна з яких (нижній шар) являє собою розчин коолігомеру. При додаванні розчинників гептану та гексану, утворюється однорідний

гомогенний розчин. Із гомогенної суміші коолігомер виділено центрифугуванням.

Встановлено, що найбільш ефективним осаджувачем коолігомеру у процесі коолігомеризації в розчині є етанол. Отримані коолігомери характеризуються світлим кольором (30-40 мг $I_2/100$ мл), проте невисокою температурою розм'якшення (346–350 К) та значно нижчою молекулярною масою, у порівнянні з водо-емульсійною системою. Зменшення молекулярної маси пов'язано, імовірно, з передачею ланцюга на розчинник. Оскільки константа передачі ланцюга для гептану і гексану є більшою, ніж для етанолу, молекулярна маса при їх використанні є нижчою.

Проте, вихід коолігомеру, одержаного емульсійною коолігомеризацією є вищим, ніж при використанні розчинників, крім того межі використання розчинників є обмеженими, що пояснюється їх фізико-хімічними характеристиками.

Для визначення оптимального співвідношення [дисперсна фаза] : [розчинник] проводять дослідження процесу коолігомеризації за таких умов: температура – 323 К; час проведення експерименту – 180 хвилин; концентрація ініціатора ПК – 1,0 % мас. (у перерахунку на фракцію C_9); співвідношення [дисперсна фаза (фракція C_9)] : [розчинник] = 1:2, 1:3 та 1:4.

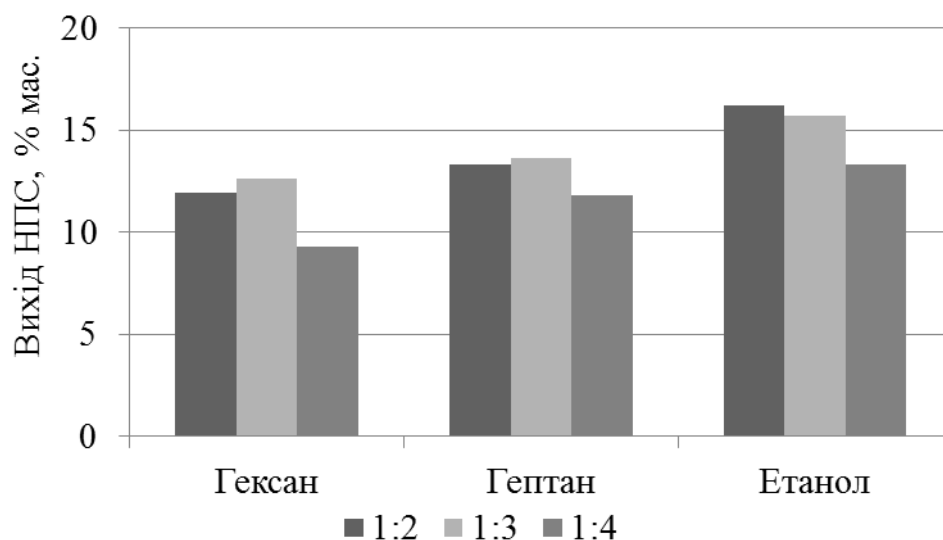


Рис. 3.10. Вплив співвідношення компонентів [фракція C_9] : [розчинник] на вихід коолігомеру

Із наведеної діаграми видно, що оптимальним об'ємним співвідношенням [дисперсна фаза (фракція С₉)] : [розчинник] для етанолу є [1:2], при якому одержано максимальний вихід продукту 16,2 % мас.

При використанні розчинників гексану та гептану оптимальним співвідношення є – 1:3.

Виходи коолігомерів, отриманих у процесі коолігомеризації з використанням розчинників різної природи (9,0-15,0 % мас.), є нижчими порівняно з виходами коолігомерів отриманих емульсійною коолігомеризацією у водному середовищі (17,8 % мас.).

Для одержаних коолігомерів визначено фізико-хімічні властивості, які наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Фізико-хімічні властивості коолігомерів, одержаних коолігомеризацією в розчині ($T=323\text{ K}$, $\tau=180\text{ хв}$, $S_{in}(ПК)=1,0\text{ \%мас.}$, швидкість перемішування 1600 об/хв.)

Співвідношення [фракція С ₉]:[розчинник]	Співвідношення фаз	Температура розм'якшення, К	Середня молекулярна маса	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл
[фракція С ₉]:[етанол]	1:2	349	550	20...30
	1:3	348	595	30
	1:4	345	575	30
[фракція С ₉]:[гептан]	1:2	344	475	30
	1:3	343	470	30
	1:4	339	460	30...40
[фракція С ₉]:[гексан]	1:2	340	470	40
	1:3	342	470	40
	1:4	338	460	40

Порівнюючи показники продукту, одержаного коолігомеризацією в розчині та емульсійною коолігомеризацією, встановлено, що коолігомери, одержані з використанням як дисперсійного середовища води характеризуються значно вищою молекулярною масою та температурою розм'якшення. Низькі молекулярні маси коолігомерів при використанні етанолу, гексану і гептану, обумовлено обривом коолігомерного ланцюга або

збільшенням частки реакцій передачі ланцюга на розчинник. Тому, доцільним є здійснення коолігомеризації в емульсійній системі, при вищезазначених умовах, з використанням води як дисперсійного середовища.

3.7. Вплив характеристик дисперсійного середовища (вміст кисню) на вихід і фізико-хімічні властивості коолігомеру

Стадія підготовки водної фази являє собою розчинення у воді ініціатора та емульгатора. У промисловості воду ретельно очищають від усіляких домішок. Цього досягають дистиляцією, бідистиляцією або демінералізацією. Проте, найбільший вплив на процес емульсійної коолігомеризації має кисень, наявний у воді. Кисень, який міститься в реакційному середовищі, впливає на процес емульсійної коолігомеризації по-різному. Позитивний вплив полягає в тому, що він безпосередньо бере участь у ініціюванні процесу у присутності пероксидних ініціаторів. Однак, велика кількість кисню може також гальмувати (інгібувати) реакцію, в результаті обриву ланцюгів і приєднання до вільних зв'язків радикалів [105].

Для визначення впливу кисню на коолігомеризацію в емульсії процес проводять з використанням дисперсійного середовища: протічної, дистильованої та знекисненої води. Результати досліджень наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик коолігомеру від якості (вмісту кисню) у воді

($T=323\text{ K}$; $\tau=180\text{ хв}$; $C_{\text{ін(ПК)}}=1,0\text{ \% мас.}$; $C_{\text{ем(Е-30)}}=0,7\text{ \% мас.}$; об'ємне співвідношення [фракція C_0] : [вода] = 1:2; швидкість перемішування 1600 об/хв.)

Характеристика коолігомеру	Дисперсійне середовище		
	Вода дистильована	Вода знекиснена	Вода водопровідна
Вихід, %мас.	17,7	18,0	17,3

Бромне число, г Br ₂ /100 г	31,6	30,4	32,2
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	20	20	20
Температура розм'якшення, К	353	354	353
Молекулярна маса	690	695	690

Порівнюючи ефективність води різної якості, отримано коолігомери із співставним виходом, який знаходиться в межах похибки (17,0 – 18,0 % мас.).

Оцінюючи вплив характеристик води на процес коолігомеризації в емульсії та на основні характеристики коолігомерів, відзначено, що використання дистильованої і знекисненої води є недоцільним, оскільки вихід продукту та фізико-хімічні властивості незначно залежать від цього фактору. Тобто, наявні у воді домішки не впливають на перебіг емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

3.8. Використання «емульсійної води», побічного продукту виробництва ПВХ, як дисперсійне середовище

В процесі виробництва суспензійного полівінілхлориду (ПВХ) на ТОВ «Карпатнафтохім» (м.Калуш, Івано-Франківська обл.), як побічний продукт одержують значну кількість «емульсійної води». «Емульсійна вода» являє собою розчин залишків емульгатора Е – 30 та суміші суміші продуктів розкладу ініціаторів (біс (2-етилгексил) пероксидкарбонат, (Trigopox ЕНР-W60); дилаурилпероксид (Laurox W40); 2,4,4-триметилпентил-2-пероксидеканоат (Trigopox 423-W50)), в кількості 0,1 – 0,2 % від маси мономеру [113]. Поверхневий натяг емульсійної води визначено сталагмометричним методом [102].

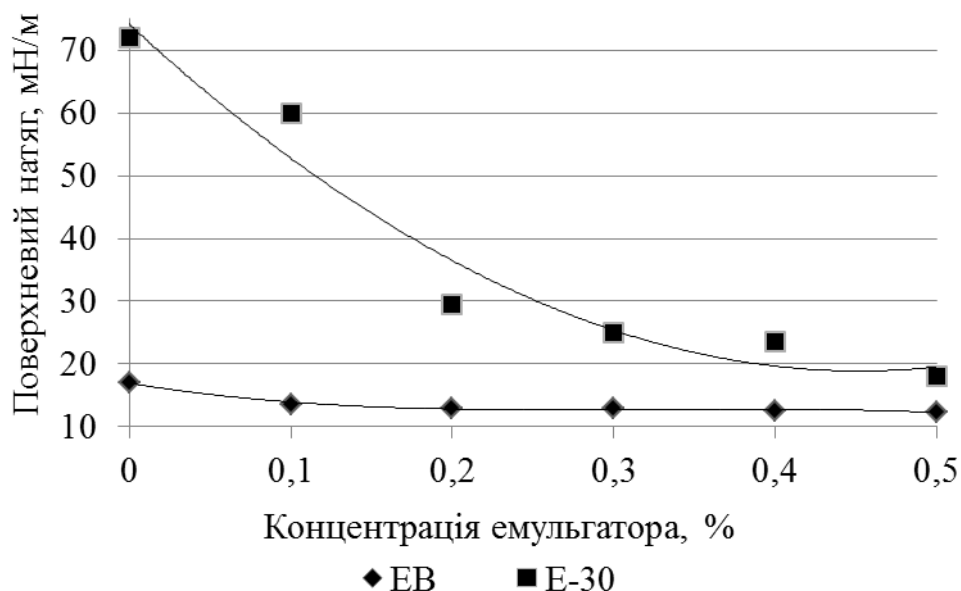


Рис. 3.11. Ізотерма поверхневого натягу емульсійної води та водопровідної води при різних концентраціях емульгатора E-30

Визначено, що збільшення кількості емульгатора E – 30 в «емульсійній воді» лише на 0,1 % сприяє зниженню поверхневого натягу від 17,0 до 13,6 мН/м. Збільшення концентрації емульгатора вище 0,1 % має незначний вплив на величину поверхневого натягу.

«Емульсійну воду» (ЕВ) використано як дисперсійне середовище в процесі коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C₉. Синтез коолігомерів проведено за наступних умов: температура реакції 323 К; об'ємне співвідношення [фракція C₉] : [емульсійна вода] = 1:1 ÷ 1:3; тривалість реакції 180 хвилин.

Для порівняння до емульсійної води додатково введено ініціатор персульфат калію у кількості 0,1 % мас. (у перерахунку на фракцію C₉), та емульгатор E – 30 з концентрацією 0,1 % мас. (на кількість водної фази). Результати досліджень наведено на рис. 3.12.

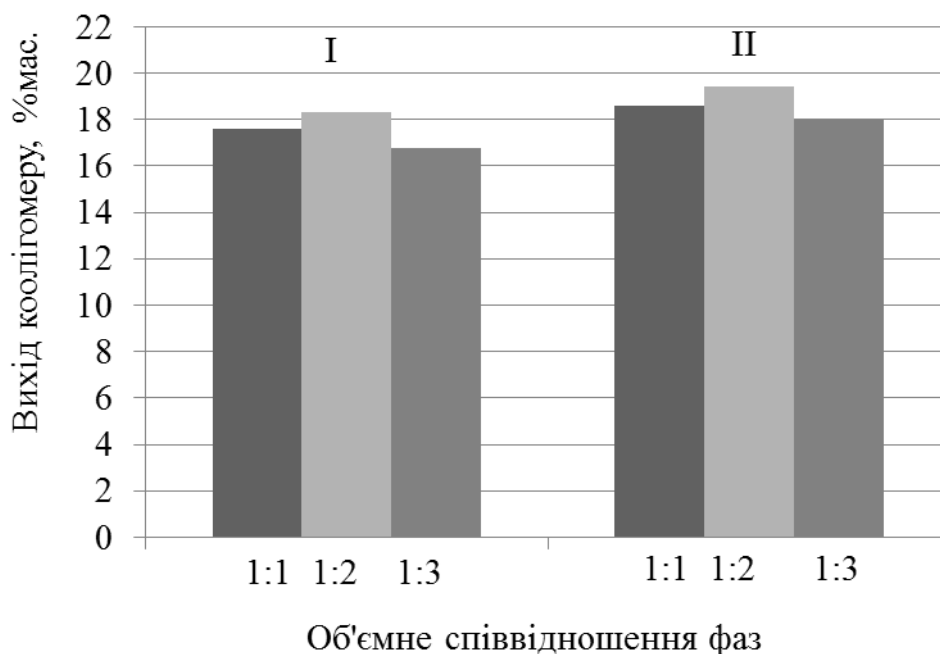


Рис.3.12. Вплив об'ємного співвідношення фаз [фракція C_9]:[EB] на вихід коолігомеру (I – без емульгатора та ініціатора; II – $C_{em(E-30)} = 0,1\% \text{ мас.}$, $C_{in(ПК)} = 0,1\% \text{ мас.}$, $\tau = 180 \text{ хв}$)

Результати дослідження вказують, що використання «емульсійної води» як дисперсійного середовища в процесі емульсійної коолігомеризації фракції C_9 є доцільним. В результаті одержано коолігомер з максимальним виходом 19,4 % мас. (при співвідношенні [фракція C_9]:[EB] = 1:2) та хорошими фізико-хімічними показниками (молекулярна маса – 860, температура розм'якшення – 350 K).

Максимальний вихід продукту (19,4 % мас.) одержано при співвідношенні [фракція C_9]:[EB] = 1:2 (концентрація емульгатора та ініціатора 0,1 % мас.), молекулярна маса 860, температура розм'якшення (350 K) (табл. 3.10).

Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик коолігомеру від об'ємного співвідношення компонентів емульсійної системи

Найменування показника	[фракція C ₉]:[EB]			[фракція C ₉]:[EB]; (C _{ін(ПК)} =0,1 %мас.; C _{ем(Е-30)} =0,1%мас.)		
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Об'ємне співвідношення фаз	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Бромне число, г Br ₂ /100 г	34,5	34,0	36,8	33,3	29,3	34,5
Температура розм'якшення, К	346	348	344	348	350	349
Середня молекулярна маса	755	760	755	810	860	815
Колір за ЙМШ, I ₂ /100 мл	50	50	50-60	50	50	50

Залежність виходу продукту від співвідношення фаз для дисперсійного середовища емульсійної води співставна із залежністю для коолігомеризації з використанням в якості дисперсійного середовища водопровідної води.

3.9. Визначення розміру частинок водно-вуглеводневої емульсії

Інтенсивність перемішування водно-вуглеводневої емульсії впливає на розподіл частинок всередині реакційного середовища, швидке і рівномірне розподілення ініціатора і емульгатора [114].

Для підтвердження проходження під час реакції саме емульсійного процесу визначено розмір і кількість частинок емульсії (міцел емульгатора). Встановлено залежність цих параметрів від інтенсивності перемішування реакційної суміші. Процес проведено при оптимальних умовах синтезу (T_{пр} = 323 К, τ = 180 хв, співвідношення [фракція C₉]: [вода] = 1:2, C_{ін(ПК)} = 1,0 % мас., C_{ем(Е-30)} = 0,7 % мас.), в діапазоні швидкостей 1200 – 1800 об/хв.

Визначено поверхневий натяг емульсії при ККМ сталагмометричним методом [9] (Рис.3.8), та, для порівняння, методом відриву кільця (Дю - нуї).

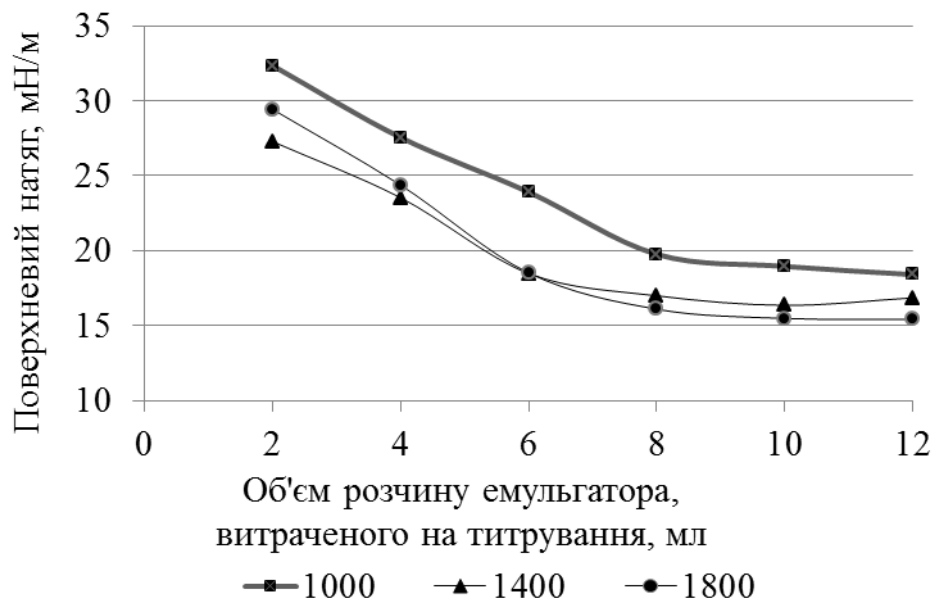


Рис 3.13. Крива адсорбційного титрування водно-вуглеводневої емульсії

При визначені поверхневого натягу емульсії при ККМ (рис.3.13) одержано ізотерми поверхневого натягу, які мають характерні точки перегинів, що вказує на утворення асоціатів з макромолекул на межі розділу фаз. Утворення найбільшої кількості частинок відбувається при концентрації емульгатора, що відповідає області ККМ.

За кількістю витраченого емульгатора розраховано розмір та кількість частинок емульсії (міцел емульгатора) у кожній пробі методом адсорбційного титрування [8].

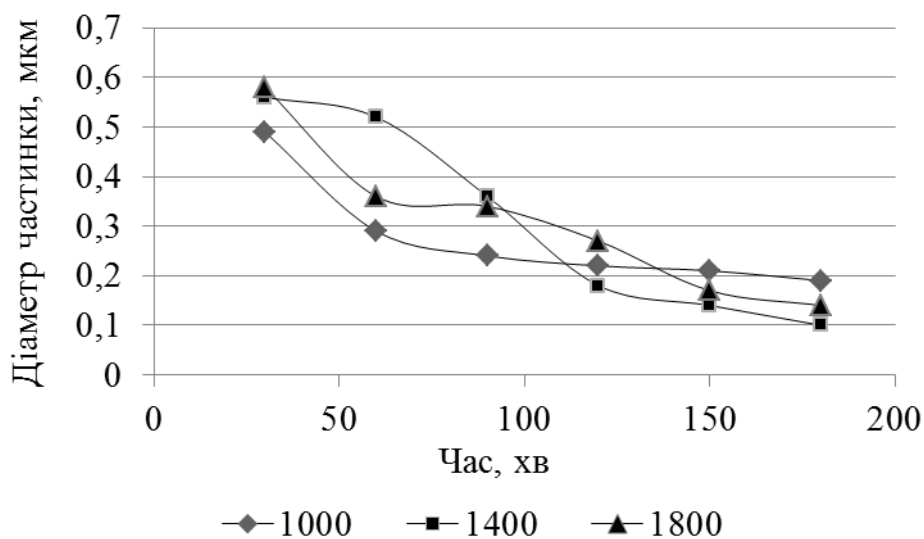


Рис. 3.14. Динаміка зміни діаметру частинок емульсії в ході реакції та його залежність від інтенсивності перемішування

Виявлено залежність між інтенсивністю перемішування та кількістю частинок емульсії, яка зростає при збільшенні частоти обертів перемішуючого пристрою, а максимальне значення ($5,07 \cdot 10^{26}$) досягнуто при 1600-1800 об/хв. Діаметр частинок емульсії закономірно зменшується в процесі коолігомеризації. Встановлено, що при більшому початковому діаметрі міцел емульгатора, в результаті процесу коолігомеризації одержано частинки меншого розміру.

Експериментальні результати підтверджуються теоретичними відомостями про розміри частинок (10^{-8} м), що характерні для емульсійної полімеризації окремих мономерів (стирену, вінілхлориду тощо) [50]. Збільшення концентрації емульгатора супроводжується характерним для емульсійної полімеризації зменшенням діаметру частинок емульсії (d_c), це пов'язано з підвищенням в'язкості дисперсійного середовища, оскільки утворюються міцелярні системи в розчині ПАР. Це перешкоджає її витісненню із щілин між частинками і знижує імовірність коалесценції. Разом з ростом в'язкості дисперсійного середовища, за рахунок формування структури міцел в розчині ПАР, взаємна фіксація частинок дисперсної фази, розділених прошарком поверхневих шарів, сприяє зниженню інтенсивності процесу коалесценції крапель емульсії. Це приводить до зменшення їх розмірів [50].

Зменшення розміру частинок, з одного боку, сприяє збільшенню стабільності за рахунок зменшення гравітаційної складової, а з іншого – активізує поверхню частинки і збільшує адсорбцію емульгатора на її поверхні.

Розрахунок кількості частинок емульсії

($T = 323 \text{ K}$; $\tau = 180 \text{ хв}$; об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] =

1:2, $C_{in(ПК)} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{em(E-30)} = 0,7 \text{ \% мас.}$;

швидкість перемішування 1000-1800 об/хв.)

Кількість обертів мішалки, об/хв.	Час, хв	№ проби	Кількість частинок емульсії (N)
1000	30	1	$2,11 \cdot 10^{24}$
	60	2	$6,03 \cdot 10^{24}$
	90	3	$8,80 \cdot 10^{24}$
	120	4	$1,04 \cdot 10^{25}$
	150	5	$1,15 \cdot 10^{25}$
	180	6	$1,40 \cdot 10^{25}$
1400	30	1	$1,61 \cdot 10^{25}$
	60	2	$1,87 \cdot 10^{25}$
	90	3	$3,91 \cdot 10^{25}$
	120	4	$1,56 \cdot 10^{26}$
	150	5	$2,58 \cdot 10^{26}$
	180	6	$5,07 \cdot 10^{26}$
1800	30	1	$1,51 \cdot 10^{24}$
	60	2	$3,91 \cdot 10^{24}$
	90	3	$6,95 \cdot 10^{24}$
	120	4	$6,89 \cdot 10^{25}$
	150	5	$7,71 \cdot 10^{25}$
	180	6	$8,49 \cdot 10^{25}$

Отже, розмір частинок емульсії та їх кількість визначаються концентрацією емульгатора і режимом перемішування реакційного середовища.

3.10. Дослідження коолігомеризації суміші мономерів, що моделює склад фракції C_9

Залежно від умов піролізу та використовуваної сировини, суттєво відрізняється хімічний склад РППП, що використовується для отримання коолігомерів, зокрема склад фракції C_9 . Оскільки для досліджень використовують різну сировину, що є причиною складності порівняння результатів, проведено дослідження процесу отримання коолігомерів

емульсійною коолігомеризацією із суміші вуглеводнів, яка моделює склад фракції C_9 .

Основними смолоутворювальними компонентами, що входять до складу фракції C_9 , є стирен (16,5 % мас.) та дициклопентадієн (13,6 % мас.). Співвідношення стирену та ДЦПД у вихідній фракції визначає властивості отриманого коолігомеру. Із хроматографічних даних відомо, що вміст алілбензену є незначним і становить близько 1,0 % мас., тому вважаємо, що він не суттєво впливає на процес коолігомеризації та властивості отриманих коолігомерів. Вміст індену також є невисоким (6,9 % мас.), тому ним можна знехтувати при приготуванні модельної суміші (МС). Вміст насичених компонентів у фракції C_9 , які виступають в ролі розчинника, кількісно відображається присутністю ксилену (суміш о-, м- та п-ізомерів), тому обираємо його як розчинник. Кількість інших компонентів, а саме: етилтолуену, псевдокумену та мезитилену, є невеликою, а їх властивості схожими до ксилену.

Проведено дослідження процесу одержання олігомерів на основі модельних сумішей. На I стадії здійснено олігомеризацію в емульсії, за попередньо визначених оптимальних умов, а на II стадії – олігомеризацію в розчині непрореагованих вуглеводнів емульсійного процесу ($C_{in}(\text{ГПБ}) = 1,0 \text{ \% мас.}$, $T = 453 \text{ K}$, $\tau = 360 \text{ хв}$).

Досліджено закономірності процесу одержання олігомерів з індивідуальних вуглеводнів (стирену та дициклопентадієну), що максимально характеризують компонентний склад фракції C_9 . Склад МС зображено на рис. 3.15.

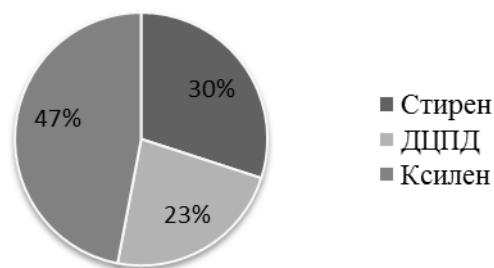


Рис. 3.15. Склад модельної суміші фракції C_9

Характеристика MC_1 : густина – 902 кг/м^3 , бромне число – $71,0 \text{ г Br}_2/100 \text{ г}$.

Олігомеризацію в емульсії MC здійснено у присутності оптимального із досліджених ініціаторів – персульфат калію з концентрацією $1,0 \text{ \% мас.}$, за наступних умов: температура – 323 К , концентрація емульгатора Е-30 – $0,7 \text{ \% мас.}$, співвідношення $[MC] : [\text{вода}] = 1:2$, швидкість обертів перемішуючого пристрою – 1600 об/хв , тривалість 180 хвилин .

Проведено дослідження зміни густини та ненасиченості олігомеризату впродовж процесу. Результати наведені на рис. 3.16.

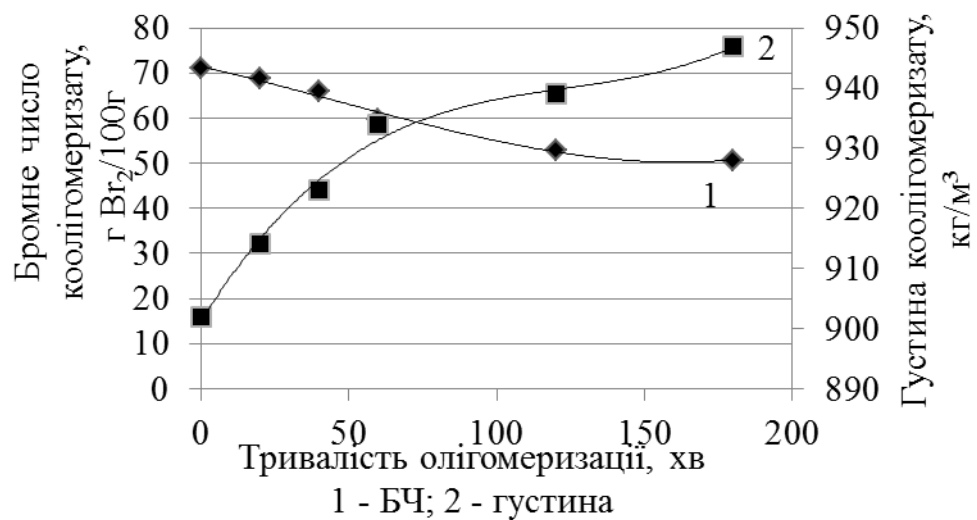


Рис. 3.16. Зміна ненасиченості (1) та густини (2) олігомеризату у ході процесу олігомеризації в емульсії

($T = 323 \text{ К}$; $[MC] : [\text{вода}] = 1:2$; $C_{\text{ініц.}} = 1,0 \text{ \% мас.}$; $C_{\text{ем}} = 0,7 \text{ \% мас}$)

Вміст ДЦПД є переважачим, поряд із стиреном, у фракції C_9 , а отже він є основним ненасиченим смолоутворювальним компонентом. Встановлено, що при олігомеризації в емульсії ДЦПД практично не вступає в реакцію, так як температура процесу є невисокою (323 К). Визначено, що ненасиченість та густина олігомеризату поступово зменшуються у ході олігомеризації в емульсії MC_1 .

Характер наведених закономірностей, з використанням MC_1 як дисперсної фази, повністю співпадає із закономірностями одержаними у результаті емульсійної коолігомеризації з використанням як дисперсної фази фракції C_9 .

Отже, за оптимальних умов проведення емульсійної олігомеризації в реакцію вступає лише стирен. Для підтвердження цього було проведено процес емульсійної олігомеризації із використанням як дисперсійної фази модельної суміші (МС₂), яка складається з наступних компонентів (рис. 3.17).

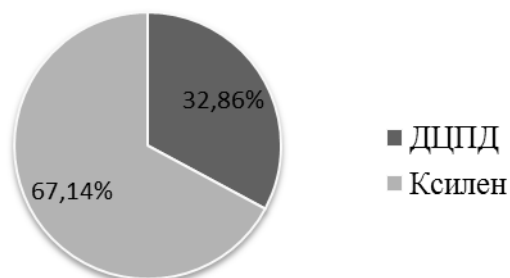


Рис. 3.17. Склад модельної суміші, яка моделює вміст непрореагованих залишків фракції

Характеристика приготовленої МС₂: густина – 907 кг/м³, бромне число – 73,2 г Br₂/100 г.

Умови процесу: температура – 323 К, концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас., концентрація ініціатора персульфату калію – 1,0 % мас., співвідношення [МС₂] : [вода] = 1:2, швидкість обертів мішалки – 1600 об/хв, тривалість процесу – 180 хвилин.

Оскільки олігомеризація в емульсії забезпечує максимальний вихід коолігомеру до 20,0 % мас. (в перерахунку на дисперсну фазу), доцільно проводити додаткову стадію процесу для олігомеризації компонентів, які не прореагували.

Для забезпечення маловідходності процесу одержання олігомерів, авторами [47], досліджено двостадійний процес, де на першій стадії проведено суспензійну коолігомеризацію, а на другій – коолігомеризацію в розчині непрореагованих залишків фракції С₉ суспензійного процесу.

Отже, за тим же принципом, на другій стадії проведено коолігомеризацію в розчині компонентів модельної суміші, які не прореагували у процесі емульсійної коолігомеризації. Схему запропонованого двостадійного процесу зображено на рис. 3.18.

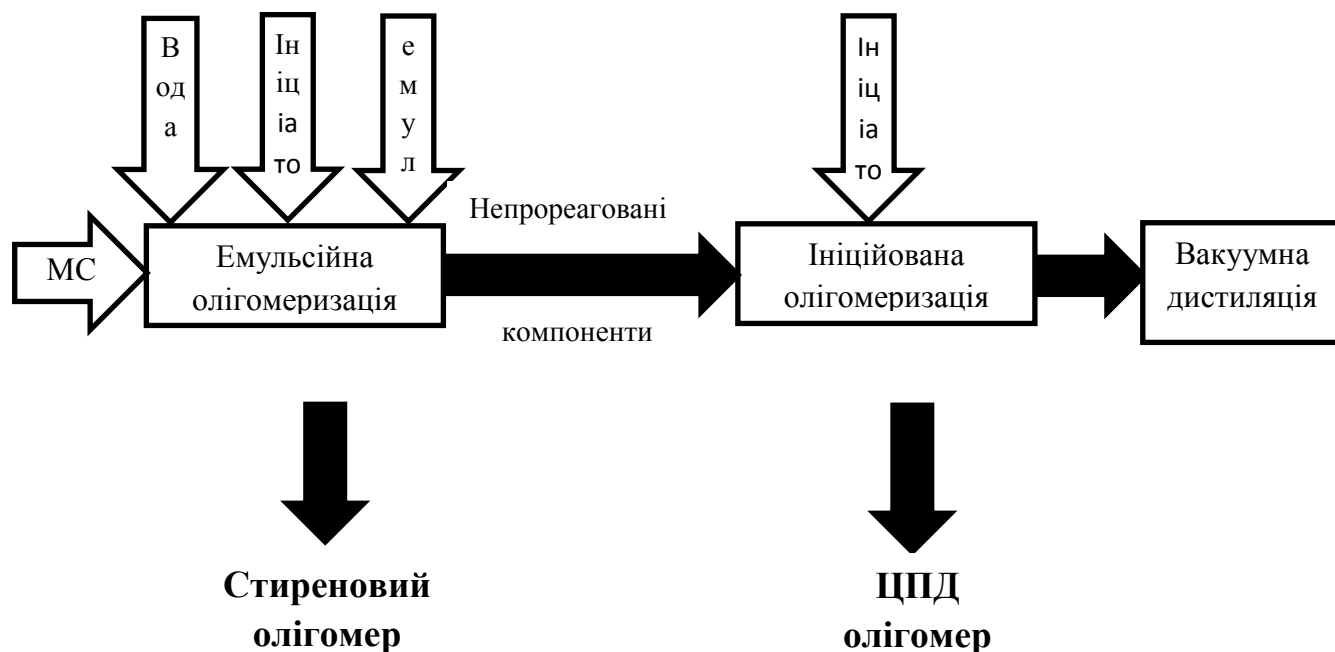


Рис.3.18. Схема двостадійного процесу олігомеризації з одержанням стиренового та ЦПД олігомерів

Після розділення емульсії і виділення олігомеру зі стадії емульсійної олігомеризації, здійснено ініційовану олігомеризацію в розчині непрореагованих вуглеводнів, з використанням ініціатора гідропероксиду ізопропілбензолу (ГІПБ). Сировиною для олігомеризації в розчині є непрореаговані залишки органічної фази модельних сумішей (МС₁, МС₂) зі стадії емульсійної олігомеризації. Ненасиченість непрореагованих вуглеводнів становить: 39,0 г Вr₂/100 г – з МС₁, 42,1 г Вr₂/100 г – з МС₂.

Олігомеризацію здійснюють в термостатованих гільзах. Умови ініційованої олігомеризації в розчині: температура 453 К, концентрація ініціатора ГІПБ – 1,0 % мас., тривалість процесу – 360 хв. Залишкова ненасиченість непрореагованих вуглеводнів становить: 39,0 г Вr₂/100 г – з (МС₁) та 42,1 г Вr₂/100 г – з (МС₂). Отримані результати наведені в таблиці 3.12.

Виходи продукту за другою стадією олігомеризації обох модельних сумішей (МС₁ та МС₂) є вищими, порівняно із виходами продукту одержаних емульсійним методом, так як в реакцію олігомеризації вступає ДЦПД і залишковий стирен.

Вихід і фізико-хімічні властивості олігомерів отриманих емульсійною олігомеризацією та ініційованою олігомеризацією модельних сумішей в розчині

Емульсійна олігомеризація ($T = 323\text{ K}$, $\tau = 180\text{ хв}$; C ініціатора = 1,0 % мас.)				
Найменування показника	Вихід олігомеру, % мас.	Бромне число олігомеру, г $\text{Br}_2/100\text{ г}$	Колір за ЙМШ, мг $\text{I}_2/100\text{ мл}$	Температура розм'якшення, К
MC_1	19,3	44,1	30	359
MC_2	0,8	58,9	40	356
Ініційована олігомеризація в розчині ($T = 453\text{ K}$, $\tau = 360\text{ хв}$; C ініціатора = 1,0 % мас.)				
MC_1	21,8	14,2	60	357
MC_2	22,6	12,6	80	354

Також олігомери, одержані ініційованою олігомеризацією, характеризуються низьким показником ненасиченості, проте, значно вищою колірністю. Колір олігомеру, одержаного з MC_2 , до складу якої входить значна частка ДЦПД, є значно вищим за показник кольору олігомеру отриманого з MC_1 , в якій переважає вміст стирену. Отже, ДЦПД спричинює потемніння олігомеру, особливо при температурі вище 353 К.

Сумарний вихід олігомеру за обома стадіями становить 41,1 % мас. і 23,4 % мас. для MC_1 і MC_2 , відповідно. В результаті двостадійної олігомеризації отримано олігомери різних типів – стиреновий (переважають ланки стирену) та циклопентадієновий (переважають циклопентадієнові ланки).

На основі отриманих даних показано можливість поєднання емульсійної коолігомеризації фракції C_9 з впровадженою в промисловості ініційованою коолігомеризацією фракції C_9 з метою одержання різних типів коолігомерів (табл. 3.13). Зокрема, коолігомери стирену (показник кольору

30-40 мг I₂/100 мл) використовують як плівкоутворювачі, а коолігомери циклопентадієну (показник кольору 60-80 мг I₂/100 мл) – застосовують для одержання функціональних похідних (клеї для друкарських фарб) та як компоненти корозостійких покриттів (покращують адгезію).

Таблиця 3.13

Фізико-хімічні показники олігомерів, одержаних олігомеризацією модельних сумішей

Метод олігомеризації	Емульсійна олігомеризація	Доолігомеризація
Тип олігомеру	стиреновий	циклопентадієновий
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	20-30	60
Бромне число олігомеру, г Br ₂ /100 г	44,1	14,1
Температура розм'якшення, К	359	357
Застосування	плівкоутворювачі	компонент антикорозійних покриттів

Згідно одержаних результатів проведених експериментальних досліджень встановлено основні закономірності емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в емульсії першого роду:

- із досліджуваних ініціаторів у реакції коолігомеризації в емульсії найбільш ефективним виявився промисловий ініціатор персульфат калію;
- із вивчених емульгаторів найкращу емульгуючу здатність проявив аніоноактивний водорозчинний емульгатор I-го роду Е-30, із концентрацією 0,7 % мас.;
- оптимальним об'ємним співвідношенням компонентів емульсійної коолігомеризації [фракція C₉] : [вода] є 1:2;
- як дисперсійне середовище доцільно використовувати водопровідну воду;

- вивчено процес емульсійної коолігомеризації з використанням як дисперсійне середовище побічного продукту виробництва суспензійного ПВХ – «емульсійної води»;
- встановлено оптимальні умови проведення емульсійної коолігомеризації: концентрація ініціатора ПК – 1,0 % мас. (в перерахунку на дисперсну фазу (фракція С₉)), концентрація емульгатора емульсійної системи Е-30 – 0,7 % мас. (в перерахунку на дисперсійне середовище), температура проведення процесу – 323 К, тривалість реакції – 180 хвилин, швидкість перемішування – 1600 об/хв;
- емульсійною коолігомеризацією одержано світлі коолігомери з показником кольору 20-40 мг I₂/100 мл, бромним числом 30,3 г Br₂/100 г, молекулярною масою в межах 550 – 690. Коолігомери повністю розчинні в уайт-спіриті, що дозволяє використовувати їх як замітники продуктів природного походження в різних областях промисловості.

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях

- Субтельний Р.О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції С₉ з використанням персульфату калію / Р.О. Субтельний, **У.В. Фуч**, Л.В. Ревенко, Б.О.Дзіняк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 209-212.
- Субтельний Р.О. Дослідження емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ в різних дисперсійних середовищах / Р.О. Субтельний, **У.В. Фуч**, Б.В. Поліщук, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – №787. – С. 159 – 163.
- **Фуч У.В.** Дослідження емульсійної коолігомеризації фракції С₉ за різних способів стабілізації емульсійної системи / У.В. Фуч, О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – №25.6. – С. 236 – 242.

- **Фуч У.В.** Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції / У.В. Фуч, Б.О.Дзіняк, Р.О. Субтельний // Восточно-Европейский журнал передових технологій – 2015. – №4/6 (65). – С. 54-57.

- **Фуч У.В.** Вплив емульгування на перебіг емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів / У.В. Фуч, Р.О. Субтельний // Сьома всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення": Тез. док., Донецьк 11березня 2013 р. – Донецьк, 2013. – С. 158.

- **Фуч У.В.** Емульсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 / У.В. Фуч, Л.В. Ревенко, З.В. Палюх, Р.О. Субтельний // Чотирнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013»: тези доп., Львів 26-29 травня 2013 р. – Львів, 2013. – С. 37.

- **Fuch U.V.** The effect of surface tension of dispersion medium on the process of emulsion cooligomerization of C_9 fraction / U.V. Fuch, R.O. Subtelnyy, L.R. Guminilovych, Z.Yu. Maresh // Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – С. 34-36.

- **Фуч У.В.** Вплив концентрації емульгатора на перебіг процесу емульсійної коолігомеризації фракції C_9 / У.В. Фуч, Б.В. Поліщук, З.Ю. Палюх // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тез. доп., Харків 14 – 18 квітня 2014 р – Харків, 2014. – С. 25.

- **Фуч У.В.** Коолігомеризація в емульсії вуглеводневих фракцій / У.В. Фуч, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // VII міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: тези доп.. Львів 19 – 24 травня 2014 р. – Львів, 2014. – С. 197.

- **Фуч У.В.** Основні закономірності процесу емульсійної коолігомеризації / У.В. Фуч, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: Матеріали VII

міжнародної науково-технічної конференції. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка». – 2014. – С. 286 – 287.

- Дзіняк Б.О. Визначення оптимальних умов емульсійної коолігомеризації фракції C_9 шляхом створення математичної моделі / Б.О. Дзіняк, Р.О. Субтельний, О.М. Орбчук, **У.В. Фуч** // Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування: Матеріали 6 Міжнародної науково-практичної конференції 24-25 вересня 2015 р. – Херсон: Херсонська державна морська академія. – 2015. – С. 179 – 180.

РОЗДІЛ 4

КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ СУМІШІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ В ЕМУЛЬСІЇ ДРУГОГО РОДУ

В емульсійних системах другого роду дисперсійним середовищем є олія (фракція C₉), а дисперсною фазою – вода. Необхідною умовою утворення емульсії другого роду [фракція C₉ – вода] є наявність оливорозчинних емульгаторів, які використовують для утворення емульсії типу «вода в олії». Емульгатори другого роду – поверхнево-активні речовини (ПАР), здатні знижувати міжфазний поверхневий натяг на межі поділу вуглеводневої фракції – водна фаза так, щоб під час перемішування частинки водної фази диспергувалися у вуглеводневому середовищі до найменших крапель [115].

Емульсії другого роду використовують для скорочення витрати води, зменшення витрат на водоочистку, а також збільшення використання корисного об'єму реакторів.

4.1. Визначення оптимальної концентрації емульгаторів другого роду

Як показали попередні дослідження, природа та концентрація емульгатора має значний вплив на процес емульсійної коолігомеризації. Для дослідження обрано емульгатори: полігліцерил полірицинолеат (ПГПР), із числом ГЛБ – 6, та емульгатор «Естер А» (суміш моно- і ди- гліцеридів олеїнової кислоти), із числом ГЛБ – 3.

Розміщення молекул оливорозчинних емульгаторів у реакційній системі показано на рис. 4.1 на прикладі емульгатора ПГПР.

В процесі адсорбції молекули ПГПР на міжфазній поверхні вода/олія в емульсії II роду залишок полігліцеролу, який містить гідрофільні ОН-групи, переходить в краплі водної фази, а гідрофобний залишок полірицинолеату – залишається у дисперсійній фазі. В результаті цього, відбувається зменшення поверхневої енергії на межі крапель дисперсної фази і дисперсійного середовища, що забезпечує стабільність емульсії «вода в олії».

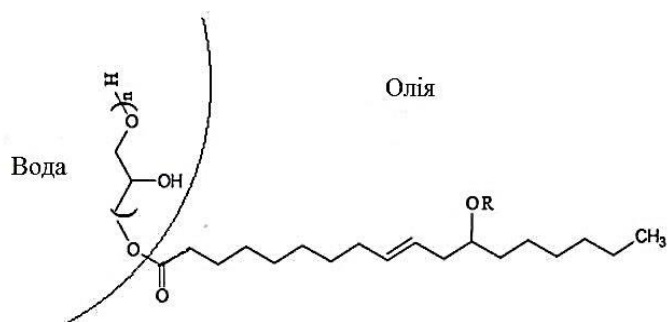


Рис.4.1. Орієнтація молекули ПГПР, адсорбованої на міжфазній границі вода-олія у зворотній емульсії (R – залишок полірицинолеату)

Для визначення оптимальної концентрації емульгаторів, досліджено зміну поверхневого натягу олії (фракції C_9) та встановлено значення їх ККМ. Для дослідження поверхневого натягу розчину емульгаторів та їх оптимальної концентрації, використано метод визначення параметрів краплі, що падає (сталагмометричний).

Різні властивості емульгаторів обумовлені різною молекулярною масою (ПГПР – 360, «Естер А» – 506), тому емульгатори з вищою молекулярною масою із збільшенням концентрації мають тенденцію до міцелоутворення, що сприяє зростанню поверхневого натягу. Також дані емульгатори характеризуються різним числом ГЛБ (співвідношення гідрофільних і гідрофобних властивостей дифільних молекул ПАР), що впливає на їх емульгуючу здатність.

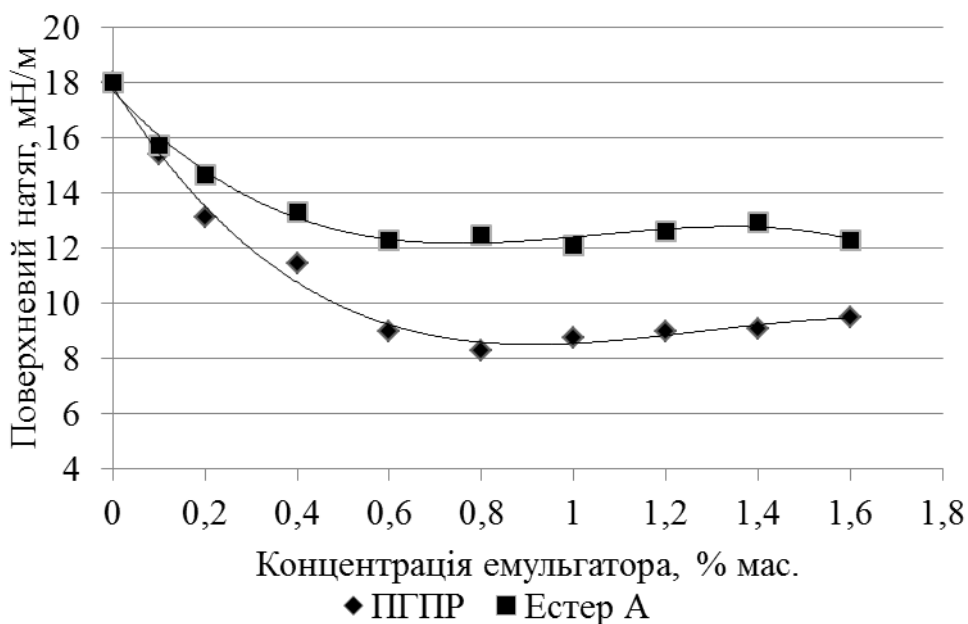


Рис. 4.2. Ізотерма поверхневого натягу емульгаторів другого роду

Результати досліджень показують (рис. 4.2), що у присутності емульгаторів II роду поверхневий натяг фракції C_9 стрімко знижується до значення, що відповідає точці ККМ емульгатора (ПГПР – 0,8 % мас., «Естер А» – 0,6 % мас.). Збільшення концентрації емульгатора понад оптимальну (точка ККМ) є малоефективним, оскільки не впливає на значення поверхневого натягу.

Тому, подальші дослідження проведено при концентраціях емульгаторів, які відповідають їх ККМ: ПГПР – 0,8 % мас., «Естер А» – 0,6 % мас.

4.2. Вплив співвідношення [дисперсна фаза] : [дисперсійне середовище] на фізико-хімічні властивості коолігомерів

Як відомо, для емульсій характерною є властивість обернення фаз. При введенні в емульсію в умовах інтенсивного перемішування ПАР, емульгаторів другого роду, первісна емульсія може звертатися, тобто дисперсна фаза стає дисперсійним середовищем і навпаки [116]. Тому надалі дисперсійне середовище – фракція C_9 , а як дисперсна фаза – вода.

Дослідження впливу співвідношення фаз [дисперсна фаза] : [дисперсійне середовище] проводили в межах 1:1 ÷ 1:4 та 2:1 ÷ 4:1 ($T_{np} = 303$ К, концентрація ініціатора пероксиду бензоїлу (ПБ) – 1,0 % мас. (у перерахунку на фракцію C_9), тривалість 180 хвилин, інтенсивність перемішування 1600 об/хв).

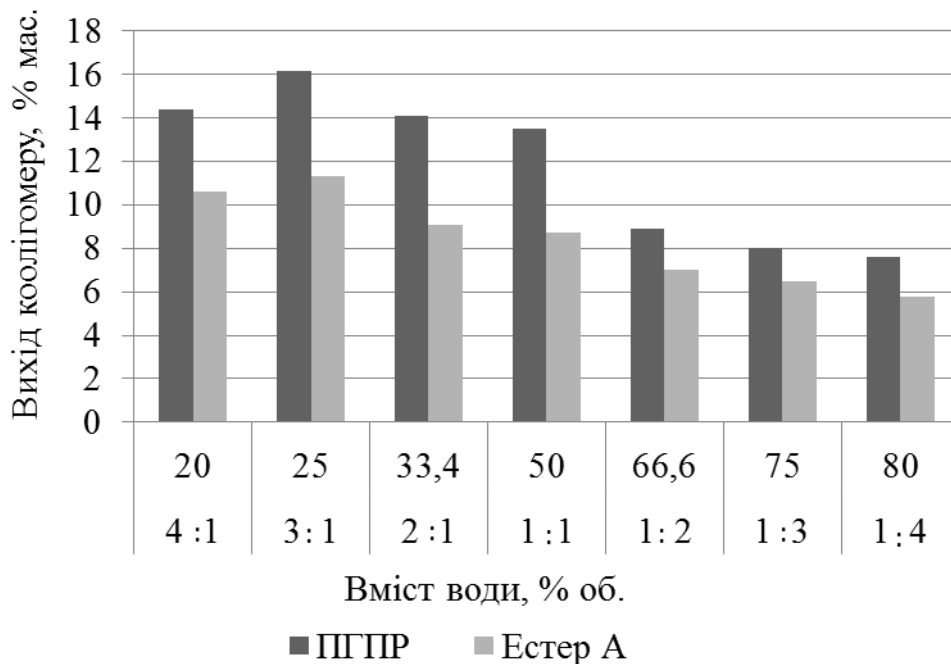


Рис. 4.3. Залежність виходу коолігомеру від вмісту води у дисперсійній системі

Найвищий вихід продукту (16,1 % мас.), із використанням емульгатора ПГПР, одержано при співвідношенні [фракція С₉] : [вода] = 3:1, близьким за значенням є вихід продукту при співвідношенні компонентів 4:1 (14,4 % мас.). Дещо нижчий вихід продукту отримано у присутності емульгатора «Естер А» при співвідношенні [фракція С₉] : [вода] = 3:1 (11,3 % мас.). Встановлено, що збільшення частки фракції С₉ втричі, відносно води в реакційній суміші, сприяє збільшенню виходу коолігомеру отже, неефективним є використання реакційного об'єму.

Досліджено, що природа емульгатора та співвідношення компонентів реакційної системи процесу коолігомеризації в емульсії другого роду впливають на фізико-хімічні властивості НПС (табл. 4.1).

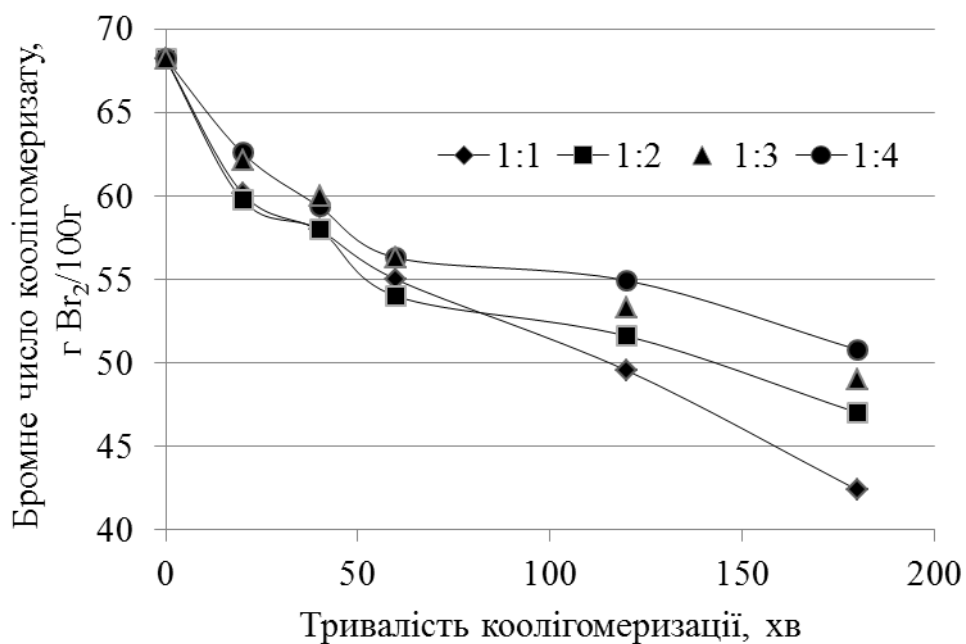
Найнижче значення бромного числа отримано при співвідношенні компонентів [фракція С₉] : [вода] = 3:1 (33,7 г Br₂/100г – для ПГПР, і 42,1 г Br₂/100г – для «Естер А»).

Фізико-хімічні показники коолігомерів отриманих коолігомеризацією в емульсії другого роду

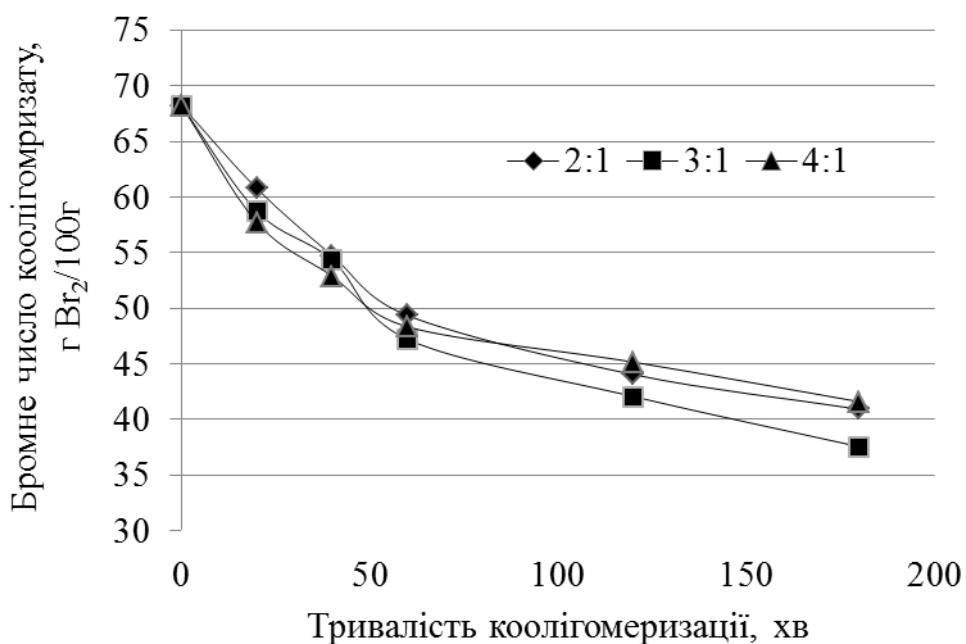
Емульгатор	Об'ємне співвідношення [фракція С ₉]: [вода]	Бромне число, г Br ₂ /100г	Молекулярна маса	Температура розм'якшення, К	Колір, I ₂ /100мл л
ПГПР	1:1	37,6	560	336	20-30
	1:2	46,9	535	332	30
	1:3	47,1	525	330	30
	1:4	48,3	500	330	20-30
	2:1	37,1	565	338	20-30
	3:1	33,7	575	348	30
	4:1	36,8	570	340	30
Естер А	1:1	46,7	530	331	30
	1:2	47,6	525	332	30
	1:3	48,8	500	330	30-40
	1:4	49,4	495	333	30-40
	2:1	44,3	535	333	30
	3:1	42,1	545	334	30
	4:1	40,4	545	334	30

Показник кольору отриманих коолігомерів є невисоким (20 – 40 мг I₂/100мл за ЙМШ) і практично не змінюється при зміні співвідношення компонентів.

Для емульгатора ПГПР при оптимальному співвідношенні досліджено перебіг емульсійної коолігомеризації в часі за наступних умов: співвідношення [фракція С₉] : [вода]= 3:1; температура реакції – 303 К; тривалість коолігомеризації – 180 хв; концентрація ініціатора ПБ – 1,0 % мас.; концентрація емульгатора ПГПР – 0,8 % мас.



a



б

Рис. 4.4. Динаміка зміни ненасиченості коолігомеризату в ході процесу коолігомеризації в емульсії при співвідношенні компонентів: а) [фракція C_9] : [вода] = 1:1 ÷ 1:4; б) [фракція C_9] : [вода] = 2:1 ÷ 4:1.

Бромне число коолігомеризату зменшується впродовж всього процесу коолігомеризації в емульсії, тому, можна стверджувати про те, що реакційноздатні вуглеводні фракції C_9 – (мономери) реагують впродовж всього процесу коолігомеризації.

4.3. Дослідження впливу температури процесу емульсійної коолігомеризації другого роду на вихід і фізико-хімічні властивості НПС

З метою визначення впливу температури на реакцію коолігомеризації в емульсії типу «вода в олії» (2-го роду) проведено процес у температурному діапазоні 303 – 333 К, впродовж 180 хвилин.

Таблиця 4.2

Залежність виходу та фізико-хімічних показників коолігомеру від температури процесу

$(C_{in (ПБ)} = 1,0 \% \text{ мас.}, C_{em (ПГПР)} = 0,8 \% \text{ мас.}, \text{ співвідношення}$

$[\text{фракція } C_9] : [\text{вода}] = 3:1, \tau = 180 \text{ хв, швидкість перемішування } 1600 \text{ об/хв})$

Найменування показника	Температура процесу, К		
	303	318	333
Вихід, % мас.	16,1	17,2	17,6
Бромне число, г Br ₂ /100 г	33,9	32,4	35,1
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	40	40-50
Температура розм'якшення, К	348	351	353
Молекулярна маса	575	580	580

З підвищенням температури процесу незначно зростає вихід коолігомеру (16,1 % мас. при T = 303 К; 17,6 % мас. при T = 333 К), також при T = 333 К погіршується колірність (40 -50 мг I₂/100 мл) НПС, що значно обмежує сферу її застосування. Інші характеристики коолігомеру при підвищенні температури практично не змінюються, що вказує на недоцільність проведення реакції при вищих температурах. Тому, оптимальною температурою процесу коолігомеризації в емульсії другого роду є T = 303 К.

4.4. Вплив інтенсивності перемішування на процес коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії другого роду

Досліджено вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту. Процес коолігомеризації проводили при різних швидкостях перемішування реакційної суміші в діапазоні 400 – 1800 об/хв.

Вплив інтенсивності перемішування на вихід продукту і ненасиченість коолігомеризату виражено через зміну значення критерію Рейнольдса для режиму перемішування реакційного середовища (рис. 4.5).

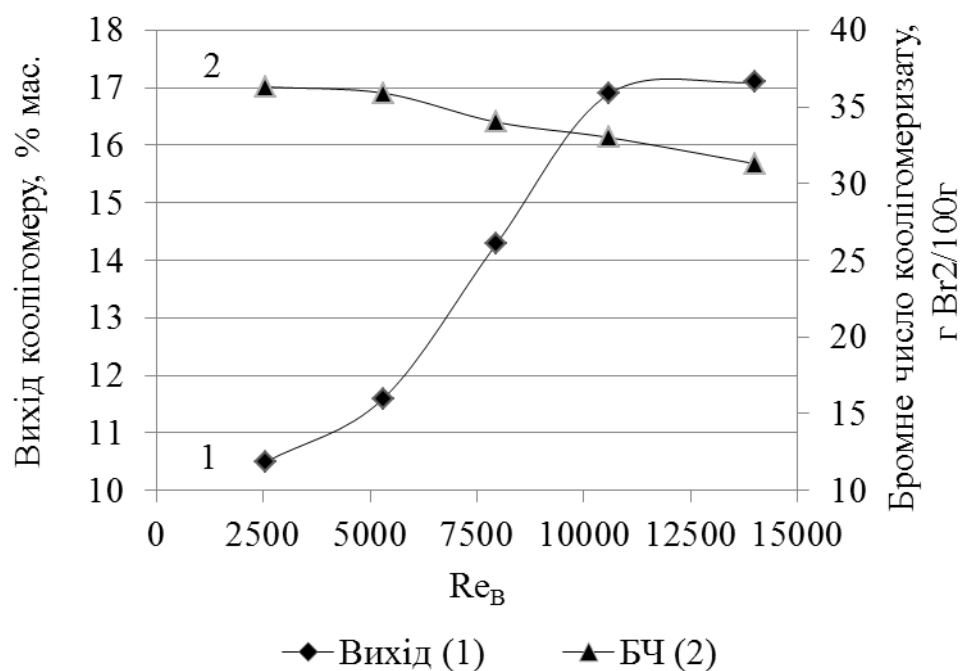


Рис. 4.5. Вплив швидкості перемішування на вихід продукту і ненасиченість коолігомеризату ($T = 303\text{ K}$; [фракція C_9] : [вода] = 3:1;

$$C_{\text{ініц(ПК)}} = 1,0\% \text{ мас.}; C_{\text{ем(ППР)}} = 0,8\% \text{ мас.})$$

Значення критерію Рейнольдса для швидкостей 400 – 1200 об/хв знаходиться в межах $7964 > Re > 2565$, тобто реакція емульсійної коолігомеризації другого роду відбувається у перехідній області. Збільшення кількості обертів перемішуючого пристрою до 1600 об/хв приводить до переходу в турбулентний режим ($Re = 10600$), що позитивно впливає на процес коолігомеризації. Встановлено, що швидкість перемішування 1600 об/хв є достатньою для рівномірного розподілення фаз у реакційному об'ємі при коолігомеризації в емульсії другого роду.

4.5. Дослідження молекулярно-масового розподілу коолігомерів

Молекулярна маса коолігомеру і його молекулярно-масовий розподіл суттєво залежать від усіх параметрів процесу коолігомеризації. З підвищенням температури і концентрації ініціатора знижується молекулярна маса і зростає вихід коолігомеру. Розгалуженість коолігомеру залежить, в основному, від температури і тиску. Вона зростає з підвищенням температури і зниженням тиску процесу [117].

Враховуючи умови синтезу коолігомерів, можна стверджувати, що розгалуженість коолігомерів є невеликою і має незначний вплив на властивості коолігомерних смол.

Окремі фракції коолігомеру одержано використовуючи осаджувальне фракціонування (розчинник – бензен, осаджувач – етанол) [112].

У результаті фракціонування виділено дві фракції коолігомеру. Третю фракцію не виділяли, оскільки це пов'язано із значною витратою осаджувача (етанолу). Натомість, вміст третьої фракції визначено математично.

Найбільший вміст коолігомеру першої та другої фракції (66,88 % мас) одержано при співвідношенні фаз [фракція C₉] : [вода] = 1:1.

Таблиця 4.3

Вміст фракцій коолігомерів (за довжиною макроланцюга)

Об'ємне співвідношення [фракція C ₉]:[вода]	Вміст фракції коолігомеру, %мас		
	1 фракція	2 фракція	3 фракція
1:1	66,88	30,14	2,98
1:2	66,13	31,15	2,72
1:3	66,47	30,72	2,81
1:4	61,09	35,84	3,07
2:1	60,40	36,67	2,93
3:1	63,69	33,2	3,11
4:1	66,28	31,25	2,47

Після фракціонування досліджуваних смол визначено молекулярні маси зразків криоскопічним методом (р.2). Одержані результати зображено на рис. 4.6.

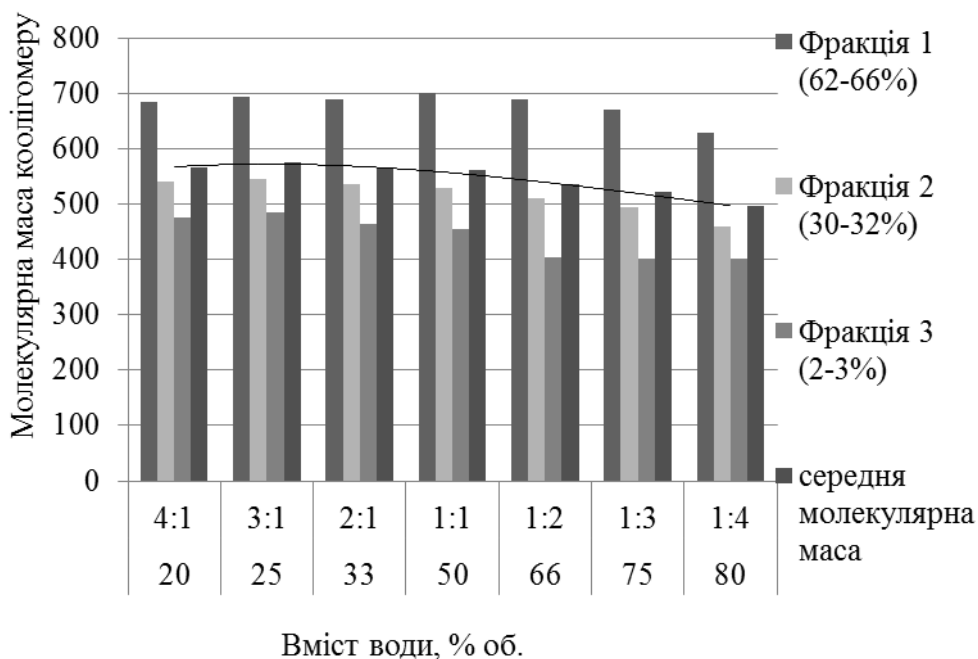


Рис.4.6 Молекулярно-масовий розподіл коолігомерів

Аналіз гістограми показує, що об'ємне співвідношення [фракція C_9] : [вода] суттєво впливає на середню молекулярну масу коолігомеру. При збільшенні вмісту фракції C_9 у реакційній системі, зростає середня молекулярна маса продукту. Окремі фракції коолігомеру відрізняються між собою та вихідним коолігомером за значенням молекулярної маси. Молекулярна маса 1-ої фракції приблизно на 150 одиниць вища за середню молекулярну масу.

На основі проведених експериментальних досліджень встановлено закономірності коолігомеризації в емульсії другого роду ненасичених вуглеводнів фракції C_9 :

- вивчено вплив природи та концентрації емульгатора другого роду на процес коолігомеризації в емульсії;
- визначено, що збільшення вмісту фракції C_9 в реакційній суміші сприяє збільшенню виходу продукту, середньої молекулярної маси та температури розм'якшення коолігомеру;

- оптимальним співвідношенням компонентів [фракція C₉] : [вода] у процесі коолігомеризації в емульсії другого роду є 3:1;
- встановлено оптимальні умови проведення емульсійної коолігомеризації другого роду: концентрація ініціатора ПБ – 1,0 % мас. (в перерахунку на фракцію C₉), концентрація емульгатора ПГПР – 0,8 % мас. (в перерахунку на дисперсійне середовище), температура проведення процесу – 303 К, тривалість реакції – 180 хвилин, швидкість перемішування – 1600 об/хв.
- коолігомери, отримані коолігомеризацією в емульсії другого роду, характеризуються світлим кольором, проте, нижчою молекулярною масою порівняно з коолігомеризацією в емульсії першого роду.

Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях:

- **Фуч У.В.** Коолігомеризація в дисперсіях другого роду вуглеводневої фракції / У.В. Фуч, О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // The International Scientific Association «Global scientific unity 2014». – 2014.- Volume 1. – р. 206 – 212.
- **Фуч У.В.** Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C₉ у зворотніх емульсіях / У.В. Фуч, З.Ю. Савчин, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Науковий Вісник НЛТУ України. – 2015. – №25.3. – С. 178 – 183.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА КООЛІГОМЕРІВ

5.1. Технологічна схема процесу коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9

Принципова технологічна схема періодичного процесу одержання коолігомерів емульсійним методом складається з таких стадій:

- приготування 50 %-го розчину ініціатора;
- приготування 50 %-го розчину емульгатора;
- емульсійна коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 ;
- розділення водно-вуглеводневої емульсії центрифугуванням;
- досушування коолігомеру.

На основі отриманих результатів досліджень створено технологічну схему процесу виробництва коолігомерів з ненасичених вуглеводнів фракції C_9 (рис. 5.1).

Процес емульсійної коолігомеризації фракції C_9 проводять періодичним способом. Готують 50 %-ві водні розчини ініціатора та емульгатора. Вода з ємності поз. 5 насосом поз. 6 подається в реактор емульсійної коолігомеризації поз. 9. З ємності поз. 1 насосом поз. 2 у реактор подається розчин емульгатора (Е-30), туди ж з ємності поз. 3 насосом поз. 4 подається розчин ініціатора ПК. Фракція C_9 з ємності поз. 7 насосом поз. 8 подається в реактор. Реакційна суміш нагрівається до температури 323 К, теплообмін в реакторі відбувається за рахунок подачі водяної пари в оболонку реактора. Процес емульсійної коолігомеризації проводять впродовж 180 хвилин при постійному інтенсивному перемішуванні. Після завершення процесу одержують водно-вуглеводневу емульсію. Частину води, що розділилася безпосередньо в реакторі, насосом поз. 10 подають на очистку.

Водна емульсія коолігомеризату насосом поз. 11 подається на розділення в центрифугу поз. 12. Після розділення коолігомер з невеликою часткою фракції, плунжерним насосом 14, подається в стрічкову сушарку поз. 15 на досушування. Водно-вуглеводнева емульсія, що містить непрореаговані ДЦПД, інден та інші ненасичені сполуки насосом поз. 13 подається на повторне розділення і, в подальшому використовується для високотемпературної ініційованої коолігомеризації (II стадія).

Складено постадійний баланс матеріальних потоків процесу синтезу коолігомерів емульсійною коолігомеризацією та обчислено витратні коефіцієнти на сировину.

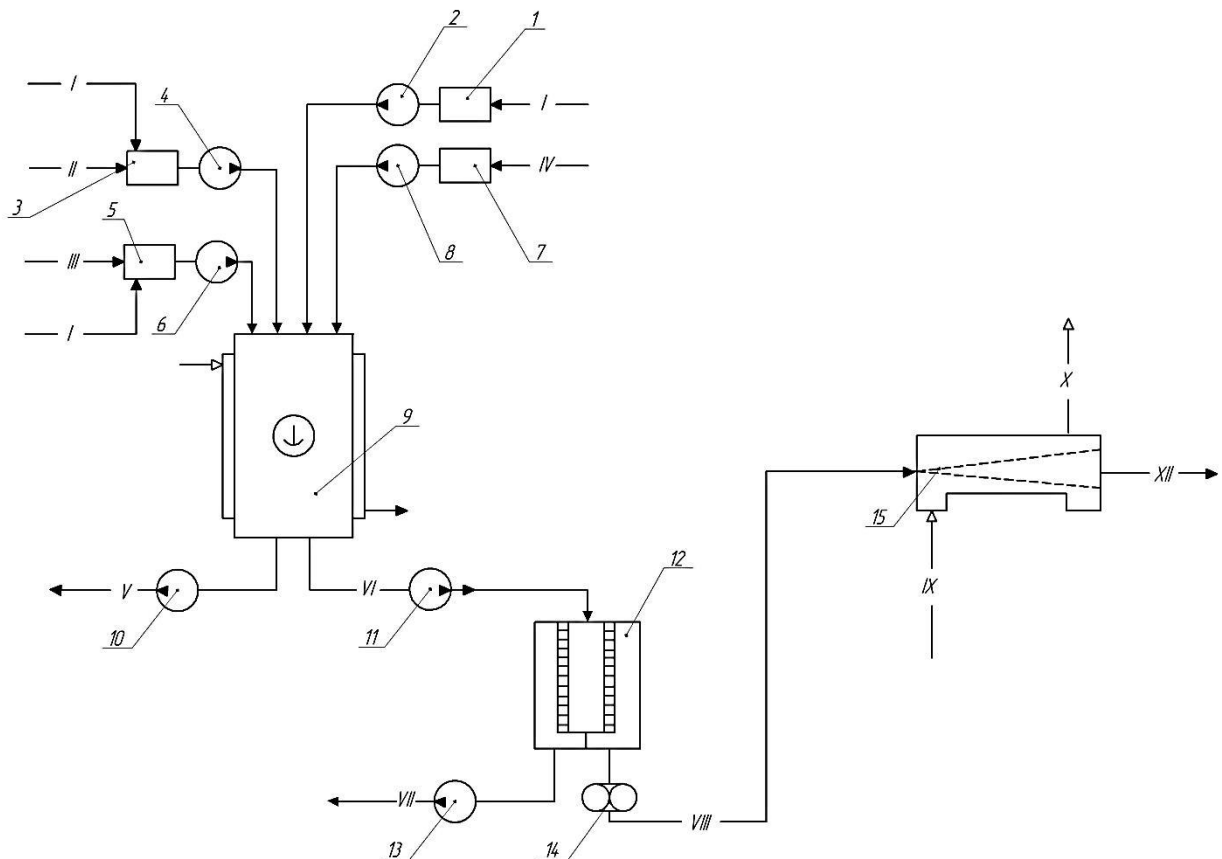


Рис.5.1. Принципова технологічна схема емульсійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉:

апарати: 1, 3,5,7 – ємності; 2, 4, 6, 8, 10, 11, 13 – відцентрові насоси; 9 – реактор емульсійної коолігомеризації; 12 – центрифуга; 15 – сушарка; 14 – плунжерний насос.

потоки: I – вода; II – емульгатор; III – ініціатор; IV – фракція C₉; V – водна фаза (вода з залишками емульгатора); VI – водно-вуглеводнева емульсія; VII – водно-вуглеводнева емульсія, що містить непрореаговані сполуки; VIII – коолігомер з часткою непрореагованих вуглеводнів; IX – повітря; X – повітря з часткою непрореагованих вуглеводнів; XI – коолігомер.

У лабораторії ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш) проведено випробування зразків коолігомерів, синтезованих емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉, і встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 «Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична».

5.2. Матеріальний баланс процесу коолігомеризації в емульсії

Вихідними даними для розрахунку матеріального балансу виробництва є:

- результати експериментальних досліджень: вихід коолігомеру, одержаний в результаті коолігомеризації в емульсії (17,8 % мас.); концентрація ініціатора ПК, – 1,0 % мас. (у перерахунку на фракцію C₉); концентрація емульгатор Е-30 – 0,7 % мас. (у перерахунку на водну фазу); співвідношення компонентів дисперсійної системи [дисперсна фаза (фракція C₉)] : [дисперсійне середовище (вода)] = 1:2; температура процесу – 323 К; тривалість реакції – 180 хв;
- витрата фракції C₉ становить 10 тис. т/рік, така кількість обумовлена ймовірною наявністю фракції C₉ РППП у Західному регіоні України (ТОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш Івано-Франківська область);
- для періодичного процесу – фонд робочого часу становить 6912 год, тривалість одного циклу – 8 год, кількість операцій у рік – 864.

Матеріальний баланс реактора емульсійної коолігомеризації

1. Витрата фракції C₉ за одну операцію:

$$m_{C_9} = 10000 \cdot 1000 / 864 = 11574,1 \text{ кг/операцію};$$

2. Розрахунок витрати ініціатора ПК:

$$m_{\text{ин}}(100\%) = C_{\text{иниц}} \cdot m_{\text{C9}} / 100 = 1 \cdot 11574,1 / 100 = 115,74 \text{ кг/операцію};$$

3. Витрата води (кг) на одну операцію з урахуванням об'ємного співвідношення компонентів:

$$V_{\text{в}} = 2 \cdot (m_{\text{C9}} / \rho_{\text{C9}}) = 2 \cdot (11574,1 / 936) = 24,7 \text{ м}^3/\text{операцію};$$

$$m_{\text{в}} = V_{\text{в}} \cdot 1000 = 24,7 \cdot 1000 = 24700,0 \text{ кг/операцію};$$

4. Розрахунок витрати емульгатора Е-30:

$$m_{\text{стаб}} = C_{\text{стаб}} \cdot m_{\text{в}} / 100 = 0,7 \cdot 24700 / 100 = 172,9 \text{ кг/операцію};$$

5. Розрахунок кількості отриманого коолігомеру:

$$m_{\text{к}} = m_{\text{C9}} \cdot x / 100 = 11574,1 \cdot 17,8 / 100 = 2060,19 \text{ кг/операцію}.$$

Результати розрахунку матеріального балансу реактора емульсійної коолігомеризації наведено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс реактора емульсійної коолігомеризації

Найменування потоку	№ потоку	Прихід, кг/операцію	Витрата, кг/операцію
Вода	I	24700	0
емульгатор (Е-30)	II	172,9	0
ініціатор ПК	III	115,74	0
фракція С ₉	IV	11574,1	0
водна фаза (з емульгатором)	V	0	3722,29
водно-вуглеводнева емульсія	VI	0	32840,45
разом		36562,74	36562,74

Безпосередньо після реакції коолігомеризації з реактора потоком V відділяють невелику частку води з розчиненим емульгатором. Емульсія води з коолігомеризатом направляється в центрифугу для виділення коолігомеру. Результати розрахунку матеріального балансу виділення коолігомеру наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс виділення коолігомеру (центрифугування)

Найменування потоку	№ потоку	Прихід, кг/операцію	Витрата, кг/операцію
водно-вуглеводнева емульсія	VI	32840,45	0
водно-вуглеводнева емульсія + непрореаговані сполуки	VII	0	29622,85
коолігомер з часткою непрореагованих вуглеводнів	VIII	0	3217,6
разом		32840,45	32840,45

Після відділення води, емульгатора і вуглеводнів, що не прореагували, коолігомер з залишковими вуглеводнями направляють на досушування в сушарку. Результати розрахунку матеріального досушування коолігомеру наведено у табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Матеріальний баланс досушування коолігомеру

Найменування потоку	№ потоку	Прихід, кг/операцію	Витрата, кг/операцію
коолігомер з часткою непрореагованих вуглеводнів	VIII	3217,6	0
повітря	IX	10	0
повітря + непрореаговані вуглеводні	X	0	1167,41
коолігомер	XI	0	2060,19
разом		3227,6	3227,6

Таблиця 5.4

Таблиця витратних коефіцієнтів

Речовина	Витратний коефіцієнт, кг/кг
Фракція C ₉	5,620
Емульгатор	0,084
Ініціатор	0,056
Вода	11,99
Повітря	0,006

5.3. Технологічні аспекти виробництва коолігомерів емульсійним методом

Виробництво коолігомерів емульсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₉ здійснюється у періодичному режимі.

Відомо, що склад коолігомеру зумовлює його властивості. Із збільшенням частки стирену у фракції покращується колір та зростає молекулярна маса при одночасному зменшенні ненасиченості коолігомеру. Оскільки процес емульсійної коолігомеризації відбувається за низької температури (323 К), в реакцію вступають в основному стирен, вінілтолуен та їх похідні. Тому, в результаті одержано коолігомер, який складається із ланок стирену та його похідних. Для забезпечення маловідходності процесу та максимального ступеня переробки сировини, як варіант, можливе проведення двох стадій. Перша стадія – коолігомеризація в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C₉, друга стадія – коолігомеризація в розчині непрореагованих залишкових вуглеводнів фракції C₉ емульсійного процесу. В результаті проведення другої стадії (T = 473 К, τ = 360 хв) можна одержати коолігомер, який складається із циклопентадієнових ланок, оскільки в реакцію вступатимуть ДЦПД та інден. Оскільки олігомерутворювальні компоненти непрореагованих залишкових вуглеводнів фракції C₉ емульсійного процесу (ДЦПД, інден) є основними речовинами, що спричинюють потемніння коолігомеру, отриманий продукт матиме дещо вищий показник кольору (60-80 мг I₂/100 мл).

Також, можливим варіантом є проведення каталітичної коолігомеризації непрореагованих вуглеводнів фракції C_9 емульсійного процесу. Процес каталітичної коолігомеризації побічних продуктів піролізу детально описаний 1 розділі

5.4. Дослідження складу фракції C_9 та одержаних коолігомерів

Проведено порівняння виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомерів одержаних на основі вуглеводневої фракції C_9 коолігомеризацією в розчині, суспензії та емульсії. Коолігомеризація в суспензії та в розчині детально описана в розділі 1 в роботах [35,118].

Дисперсійні (емульсійний та суспензійний) методи коолігомеризації дозволяють проводити процес при низьких температурах (323 – 353 K) [119]. При цьому, одержують продукт із співставимим виходом (порівняно з промисловим методом), та суттєво нижчим показником кольору, що дозволяє розширити сферу використання коолігомерів (табл. 5.5).

Окрім цього, запропонований (емульсійний) метод дозволяє суттєво спростити та здешевити стадію отримання кінцевого продукту, оскільки відпадає необхідність у використанні енергоємних стадій дистиляції коолігомеризату.

Порівнюючи способи дисперсійної коолігомеризації, встановлено, що при суспензійному методі одержуємо дещо вищий вихід продукту, а при емульсійному – коолігомери із вищою молекулярною масою.

Водно-дисперсійні коолігомери, отримані в результаті емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 характеризуються невисоким кольором та хорошими фізико-хімічними показниками, тому їх можна використовувати як добавку до промислових водно-дисперсійних плівкоутворювачів.

Таблиця 5.5

Порівняльна характеристика коолігомерів одержаних різними методами коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉

Найменування показника	коолігомеризація в розчині	коолігомеризація в емульсії	коолігомеризація в суспензії
Оптимальні умови процесу	$T = 473 \text{ K};$ $\tau = 360 \text{ хв};$ $C_{in} = 1,0 \% \text{ мас.}$	$T = 323 \text{ K};$ $\tau = 180 \text{ хв};$ $C_{in} = 1,0 \% \text{ мас.},$ $C_{em} = 0,7 \% \text{ мас.};$ [фракція C ₉] : [вода] = 1:2	$T = 353 \text{ K};$ $\tau = 180 \text{ хв};$ $C_{in} = 1,0 \% \text{ мас.};$ $C_{стаб} = 0,1 \% \text{ мас.};$ [фракція C ₉] : [вода] = 1:2
Вихід коолігомеру, % мас.	28,5	17,8	19,0
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	60...80	20...40	20...30
Температура розм'якшення, К	352	358	358
Молекулярна маса	900	690	495

Для дослідження орієнтовного складу синтезованих, на основі вуглеводневих фракцій, коолігомерів проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Склад фракції C₉ побічних продуктів виробництва етилену

Для встановлення складу вихідної сировини, для одержання коолігомерів емульсійним методом фракції C₉, її було досліджено методом ІЧ-спекторскопії.

В ІЧ-спектрі фракції C₉ побічних продуктів піролізу (рис. 5.2) отримані такі основні смуги поглинання з частотами: 3100-2800, 1600, 1500, 1450, 1000, 900, 800-700 см⁻¹.

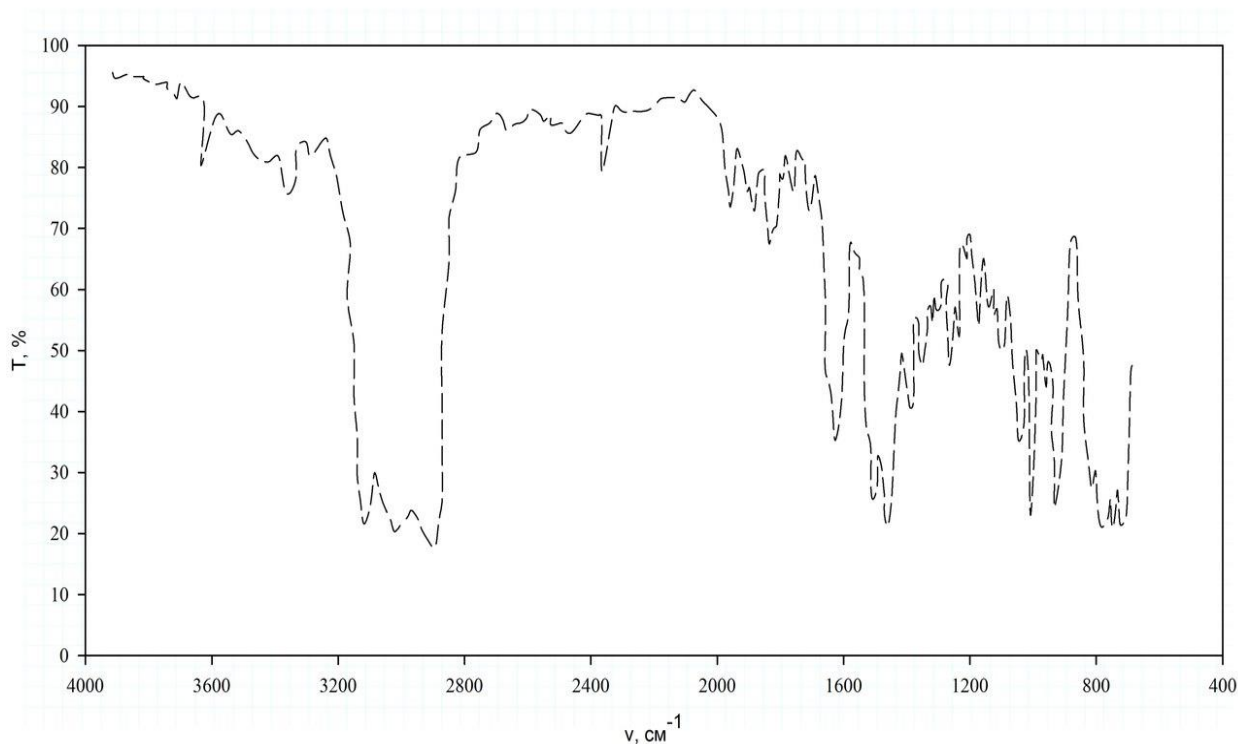


Рис. 5.2. ІЧ-спектр досліджуваної фракції C_9 рідких продуктів піролізу

Смуги з частотою вище 3000 cm^{-1} вказують на присутність ненасичених $=\text{CH}$ – зв’язків, а саме наявність смуги в області $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ відповідає коливанням $=\text{C-H}$ зв’язків в ароматичних вуглеводнях та олефінах. Наявність подвійного зв’язку підтверджується також появою смуги валентних коливань $-\text{C}=\text{C}-$ в області 1650 cm^{-1} . У спектрі спостерігається інтенсивна смуга поглинання, що відображає асиметричні валентні коливання $-\text{CH}_2$. Сильна смуга поглинання 2900 cm^{-1} , що відповідає асиметричному валентному коливанню $-\text{CH}_3$ метильної групи приєднаної до бензольного кільця.

Смуга поглинання $1800\text{-}1860\text{ cm}^{-1}$ вказує на присутність вінільної групи приєднаної до бензольного кільця.

Також спостерігається інтенсивна смуга поглинання в області $1600 - 1660\text{ cm}^{-1}$ валентних коливань $-\text{C}=\text{C}-$, та $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ – асиметричних коливань $-\text{CH}_3$ похідних алкілбензенів.

Інтенсивна смуга $1500\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ відображає вуглець-вуглецеві зв’язки у бензольному кільці.

Максимум 1620 см^{-1} відповідає присутності циклопентенових зв'язків, що характерні для ДЦПД.

Смуги в діапазоні $1600\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ можуть вказувати на наявність вінілтолуену, що також підтверджується наявністю слабких смуг при $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$.

Інтенсивна смуга поглинання 800 см^{-1} , що відповідає деформованим коливанням С-Н 1,3,5 – три заміщених похідних бензину, а смуга поглинання 700 см^{-1} вказує на деформовані коливання 1,3 – дизаміщених похідних бензену, смуга 756 см^{-1} – на присутність 1,2 – дизаміщених ароматичних сполук.

Склад коолігомеру, одержаного емульсійним методом

У спектрі продукту, отриманого коолігомеризацією в емульсії, присутні всі основні смуги, що відповідають коливанням бензольного кільця та валентним С – Н зв'язкам бензольного кільця.

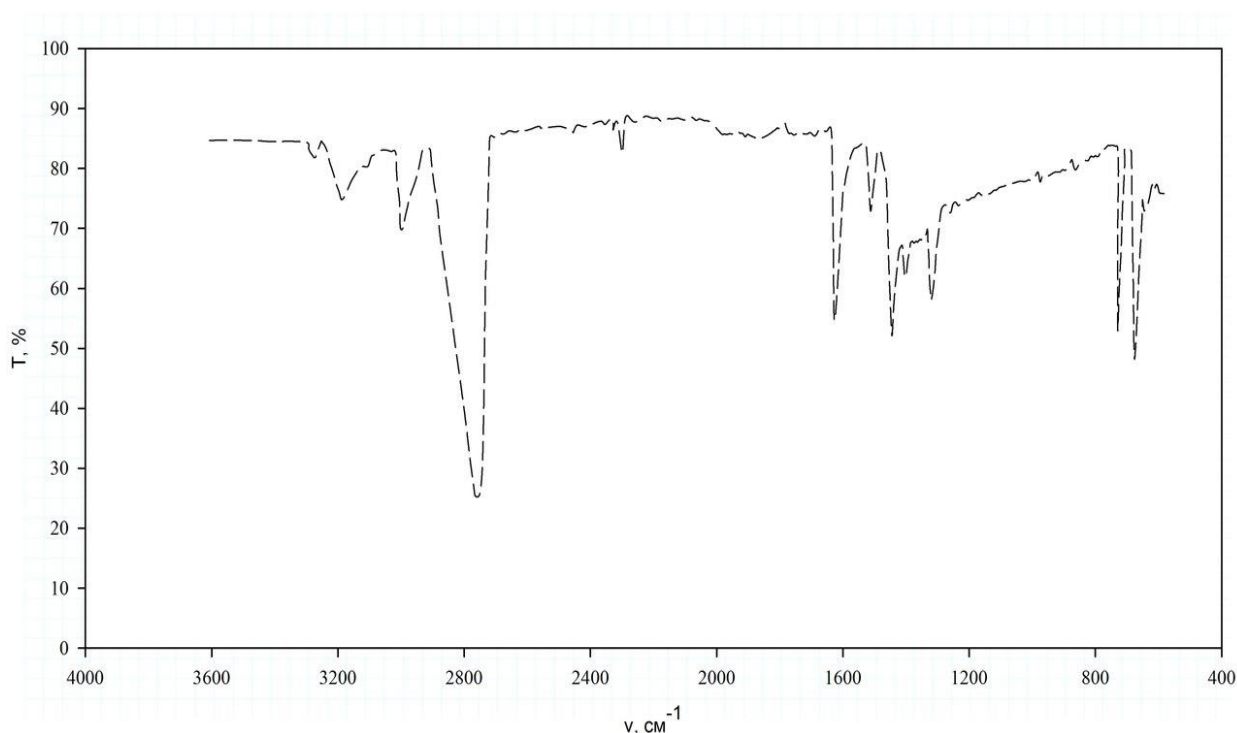


Рис.5.3. ІЧ-спектр досліджуваного коолігомеру одержаного коолігомеризацією в емульсії

Смуги валентних коливань ароматичних і аліфатичних С-Н зв'язків добре видно в областях частот відповідно при 3000 см^{-1} і вище. Інтенсивні

смуги поглинання в області $3095 - 2975 \text{ см}^{-1}$ вказують на присутність в спектрах коолігомерів сполук з подвійними $\text{C}=\text{C}$ зв'язками.

Інтенсивні смуги поглинання при частотах $1580, 1600, 1632 \text{ см}^{-1}$ відповідають скелетним коливанням бензольного кільця. Смуги 1600 і 1500 см^{-1} зсунуті в сторону великих коливань відповідають за пара- і 1,2,4 – тризаміщені бензени, а в сторону менших частот – за 1,2,3 – тризаміщені сполуки.

Смуги $1540, 680 \text{ см}^{-1}$ вказують на наявність монозаміщеного бензольного кільця. Частота 756 см^{-1} підтвердження присутності бензольного кільця з двома суміжними атомами водню або орто- заміщене бензольне кільце. Також частота 680 см^{-1} може відповідати неплоским деформаційним коливанням $\text{CH} - 1,3$ – заміщеного бензольного кільця.

Смуга 1416 см^{-1} відповідає групі CH_2 -. Також спостерігаються смуги (CH_3) валентних коливань в області $2950 - 2916 \text{ см}^{-1}$.

Склад коолігомеру, отриманого коолігомеризацією в розчині

ІЧ – спектр коолігомеру, отриманого коолігомеризацією в розчині ненасичених вуглеводнів фракції C_9 піролізу вуглеводневої сировини виробництва етилену (аналог промислового процесу) (рис. 5.3.), характеризується такими основними смугами поглинання: 2936 см^{-1} – відповідає асиметричному валентному коливанню CH_3 метильної групи приєднаної до бензольного кільця; наявність CH_2 – групи в області $2940 \dots 2915 \text{ см}^{-1}$ та $\text{CH} =$ в області $2900 \dots 2880 \text{ см}^{-1}$.

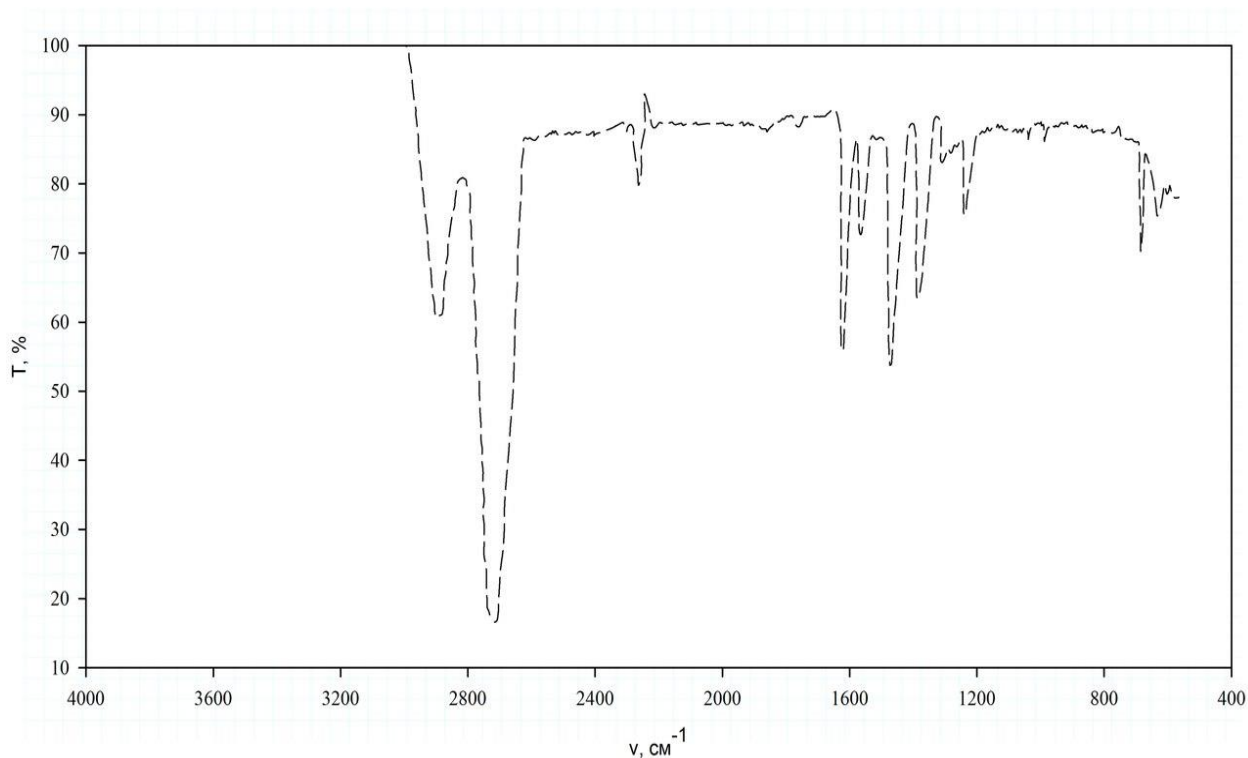


Рис. 5.4. ІЧ-спектр досліджуваного колігомеру одержаного колігомеризацією в розчині

Інтенсивні смуги поглинання при $3030 - 2910 \text{ cm}^{-1}$ вказують на присутність в спектрах колігомерів сполук з подвійними $-C=C-$ зв'язками.

Смуги при 3024 cm^{-1} (валентне коливання CH ядра) та смуги в діапазоні $1604 - 1452 \text{ cm}^{-1}$ (коливання ароматичного ядра) можуть вказувати на наявність вінілтолуену, що також підтверджується наявністю слабких смуг в діапазоні $1216-990 \text{ cm}^{-1}$. Смуга в області $1364 - 1404 \text{ cm}^{-1}$ відповідає сполукам $CHR=CHR$ (цис). Також спостерігається інтенсивна смуга поглинання в області 1652 cm^{-1} валентних коливань $-C=C-$ та 1448 cm^{-1} – асиметричних коливань $-CH_3$ похідних алкіл-бензенів.

В ІЧ-спектрах досліджуваного зразку виявлені смуги поглинання в межах $1566 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, що характеризують дієнові сполуки $>C=C-Ar$. Так, смуги в діапазоні $1604 - 1452 \text{ cm}^{-1}$ можуть вказувати на наявність вінілтолуену.

Інтенсивна смуга в області $680 - 743 \text{ cm}^{-1}$ відповідає за чотири суміжних атомів водню у бензольному кільці. Наявність смуг в межах $704 - 755 \text{ cm}^{-1}$ дозволяє припустити наявність ароматичних сполук, в основному,

монозаміщених (інтенсивні смуги позаплощинних деформаційних коливань δ_{CH} при 704 та 1,2-заміщенні – 752 cm^{-1}).

В результаті вивчення складу коолігомерів одержаних емульсійною коолігомеризацією можна стверджувати, що до їх складу входять стирен-вінілтолуенові ланки. Слабкий пік 1616 cm^{-1} , що відповідає циклопентеновому подвійному зв'язку відсутній в спектрі продукту. ІЧ – спектр коолігомеру синтезованого емульсійною коолігомеризацією, на відміну від зразка отриманого коолігомеризацією в розчині, також свідчить про повну відсутність циклопентадієнових ланок у складі коолігомеру.

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові теоретичні та експериментальні результати, які дозволили вирішити важливе науково-прикладне завдання – розробити основи технології перероблення рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену методом емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 у НПС.

2. За результатами досліджень процесу коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 з'ясовано вплив природи і концентрації ініціаторів, температури, тривалості процесу, режиму перемішування середовища, природи і концентрації емульгаторів, співвідношення фаз, природи розчинника на вихід і фізико-хімічні характеристики одержаних коолігомерів.

3. Визначено ефективний ініціатор і емульгатор та оптимальні параметри проведення процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в емульсії першого роду: температура реакції – 323 К, тривалість проведення процесу – 180 хв, концентрація ініціатора персульфату калію 1,0 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9), концентрація емульгатора Е-30 – 0,7 % мас. (в перерахунку на дисперсійне середовище), інтенсивність перемішування – 1600 об/хв., співвідношення компонентів [дисперсна фаза (фракція C_9)] : [дисперсійне середовище (вода)] = 1:2, які дозволяють одержувати коолігомери з виходом 17,8 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9), або 36,9 % мас. (в перерахунку на ненасичені вуглеводні фракції) та хорошими фізико-хімічними характеристиками.

4. Встановлено, що збільшення вмісту фракції C_9 в реакційній суміші у процесі коолігомеризації в емульсії другого роду сприяє збільшенню виходу продукту та середньої молекулярної маси коолігомерів. На основі результатів досліджень вибрано оптимальні умови процесу: $T = 303$ К, $C_{ін(ПБ)} = 1,0$ % мас., $C_{ем(ПГПР)} = 0,8$ % мас., режим перемішування 1600 об/хв., співвідношення фаз [дисперсна фаза (вода)]:[дисперсійне середовище (фракція C_9)] = 1:3.

5. Визначено структуру та орієнтовний склад отриманих коолігомерів хімічними та фізико-хімічними методами дослідження. Одержана нафтополімерна смола містить в основному ланки стирену та його похідних.

6. На основі олігомеризації модельних сумішей показано можливість використання вуглеводнів, що не прореагували на стадії коолігомеризації в емульсії у процесах високотемпературної ініційованої коолігомеризації. Таким чином одержано олігомери двох типів, що розширює області їх використання, та забезпечує максимальне перетворення ненасичених вуглеводнів сировини.

7. За результатами випробовувань зразків коолігомерів, проведених на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш Івано-Франківської обл.), встановлено їх відповідність вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 «Смола нафтополімерна лакофарбова синтетична» та можливість використання як заміника олії у лакофарбовій промисловості. Розроблено принципову технологічну схему процесу коолігомеризації в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 . Складено матеріальний баланс та розраховано витратні коефіцієнти сировини для процесу емульсійної коолігомеризації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш // Москва. Химия. – 1987. – 240 с.
2. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц, А.Б. Воль-Эпштейн, Т.М. Мухина, Г.Л. Аверх. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
3. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц, А.Б. Воль-Эпштейн, Т.Н. Мухина, Г.Л. Аверх // Москва. Химия. - 1985. – 216 с.
4. Олигомеры на базе доступного сырья: синтез и внедрение в производство / Думский Ю.В., Стародубцев А.Е., Панин Д.А., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Бутов Г.М., Попов Ю.В. // VII межрегиональная научно-практическая конференция г. Волжский, 19-20 мая 2011 г.
5. Thomas F. Degnan, Jr. Applications of zeolites in petroleum refining / Topics in Catalysis 13 (2000) 349–356, USA.
6. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. М.: Химия, 1982. - 207 с.
7. Дзіняк Б.О. Сировина для виробництва синтетичних смол. Побічні продукти нафто- і коксохімії / Б.О. Дзіняк, Г.Я. Магорівська // Хімічна промисловість України. – 2005. - № 6 - С. 18-23.
8. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. Москва, 2000, – 272 с.
9. Мананкова А.А. Квалифицированное использование побочных продуктов нефтехимических производств / А.А.Мананкова, В.Г. Бондалетов // Изв. Самар. науч. центра РАН. – 2007. – Спец. вып. Безопасность. Технологии. Управление. Т. 1. – С. 68 – 70.
10. Bondaletov V.G.Using of liquid pyrolysis products of hydrocarbons in petroleum resins synthesis / L.I. Bondaletova, Van Thanh Nguen // Modern problems of science and education. – 2015. – № 1 (part 7) – P. 1130-1133.
11. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол / В.П. Лесняк, Л.В. Гапоник, Д. И. Шиман, С.В. Костюк, Ф.Н. Капуцкий //

Химические проблемы создания новых материалов и технологий. под ред. О.А.Ивашкевича. – Минск, 2008. – С.204-245.

12. Гетьманчук Ю.П. Хімія та технологія полімерів / Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак – Львів, 2006. – 496 с.

13. Захарченко М.І. Хімія полімерів: навч. Посібник / М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т «Харк. авіац. інститут», 2008. – 47 с.

14. Литвинцев И.Ю. Пиролиз ключевой процесс нефтехимии // Соросовский образовательный журнал. Химия, 1999. – № 12. – С. 21 – 28.

15. Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов // Москва. Химия. – 1999. – 312 с.

16. Synteza żywiczbocznych produktów prze robu ropy naftowej. Kataliza heterogeniczna / I. Nykulyszyn, Z. Pich, T. Woronczak, W. Urbaniak // Recultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Grzegorza Maliny. - 2011. – С. 107 – 118.

17. Ворончак Т.О. Залежність властивостей коолігомерів від умов гетерогеннокаталітичної олігомеризації фракції C_9 / Т.О. Ворончак, З.Г. Піх, І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 190 – 196.

18. Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінвмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини / Т.О. Ворончак, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх, Г.М. Рипка // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 20. – С. 125 – 130.

19. Ворончак Т.О. Основи технології коолігомеризації ненасичених компонентів фракції C_9 в присутності гетерогенних каталізаторів природного походження / автореф. дис. на здобуття вченого звання канд. техн. наук.: спец. 05. 17. 04 / Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів, 2013. – 20 с.

20. Залежність властивостей коолігомерів від умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації фракції C_9 / Т.О. Ворончак, З.Г. Піх, І.Є. Никулишин, А.М. Рипка // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 190 – 196.

21. Пат. 2235104 РФ, МПК C08F240/00 Способ получения нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов, С.И. Приходько, И.Г. Антонов, Л.И. Бондалетова, Е.П.Фитерер; заявитель Томск. политех ун-т, ООО "Химпроцесс". - № 203107629/04; заявл. 20.03.2003; опубл. 27.08.2004.

22. Мокрый Е.Н., Никулышин И.Е., Рыпка А.М. Использование координационных комплексов кислот Льюиса с нуклеофильными веществами как катализаторов процесса синтеза нефтеполимерных смол // IV Международная конференция «Химия нефти и газа»: материалы / Томск: СГТУ, 2000. Т. 2. – С. 543 – 546.

23. Мардыкин В.П. и др. Катионная олигомеризация пиперилена на эфиратах хлоридов титана и алюминия // Журнал прикладной химии, 1998. Т. 71. № 6. – С.1041 – 1043.

24. Леоненко В.В. Получение тёмных нефтеполимерных смол / В.В. Леоненко, Г.А. Сафонов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998 - №8. - С. 29 – 32.

25. Байбурский В.Л. Инновационные направления в нефтехимии / В.Л. Байбурский, Б.В. Яковлев // The Chemical Journal. - 2008. - С. 34 – 39.

26. Новые высококачественные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы с их использованием / Ю.В. Думский, Г.Ф.Чередникова, Т.Ю. Лизунова и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2008. - №1-2. - С. 52 – 54.

27. Ajoy K. Kar. Organic materials for optical switching // Polymers Advanced Technologies. – 2000. – №11(8-12). – P. 369 – 878.

-
28. Одержання нафтополімерних смол ініційованою кополімеризацією фракції C_9 піролізу вуглеводнів у присутності ди-трет-бутилдиперпіромеллітату / В.І. Скібіцький, М.М. Братичак, О.Б. Гринишин, В.А. Дончак // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 248. – С. 179 – 182.
29. Ciardelli F. Controlled functionalization of olefin/styrene copolymers through free radical processes // F. Ciardelli, M. Aglietto, E. Passaglia, F. Picchioni. – 2000. – №11(8 – 12). – P. 369 – 878.
30. Odian G. Principles of Polymerization / G.Odian. – New-York, 2004. – 839 p.
31. Кнунянц И.Л. и др. т.1 А-Дарзана // Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
32. Субтельний Р.О. Олигомеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза с использованием аминпероксидов / Р.О.Субтельний, Б.О. Дзіняк, В.В. Кочубей // Матеріали науково-технічної конференції «Нафтопереробка і нафтохімія – 2003», Уфа. – 2003. – с. 183 – 184.
33. Пат. 2313540 РФ, МПК C08F4/68. Способ получения нафтополимерных смол / Ганюхина Т.Г., Орехов О.В., Кронман А.Г.; заявл. 24.06.2006; опубл. 27.12.2007.
34. Субтельний Р.О. Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінпероксидів / автореф. дис. на здобуття вченого звання канд. техн. наук: спец. 05.17.04./ Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів, 2005. – 20 с.
35. Дзіняк Б.О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів / автореф. дис. на здобуття вченого звання д-ра техн. наук.: спец. 05.17.04 / Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2013. – 40 с.

36. Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол / Мокрий Є.М., Дзіняк Б.О., Никулишин І.Є. та ін. // Доп. НАН України. – К, 1997. — № 50. – С. 153 – 156.

37. Воробьева Т.А. Реакционная способность дициклопентадиенсодержащих фракцій жидких продуктов пиролиза / XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2013. – С. 121 – 123.

38. Курташ Ю.А. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C_9 в присутності олігопероксиду / Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Ю.О. Проник, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 173 – 176.

39. Никулишин І.Є. Синтез нафто полімерних смол співполімеризацією мономерів фракцій C_5 і C_9 / І.Є. Никулишин, Б.І. Будзан, Г.М. Рипка // Вісник Державного університету "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1999. – № 374. – С. 109 – 111.

40. Магорівська Г.Я. Технологія одержання нафтополімерних смол з використанням кремнійорганічних пероксидів: автореферат дисертації кандидата технічних наук: 05.17.04 / Г.Я. Магорівська // Національний університет "Львівська політехніка". – Львів, 2003. – 20 с. 39.

41. Size control of polystyrene nodules formed on silica particles in soap-free emulsion polymerization with amphoteric initiator / D. Nagao, T. Ueno, D. Oda, M. Konno // Colloid Polym Sci, 2009. – №287. – pp.1051 – 1056.

42. Иницированная олигомеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза / Б.О. Дзіняк, Г.Я. Магоривская, О.С.Иванцев, Р.О. Дидошак // Труды Российской конф. с междунар. участием “Актуальные проблемы нефтехимии”. - Москва (Россия). – 2001. – 82 с.

43. Хром'як У.В. Технологічні властивості емульсій на основі прищепленого кополімеру полівінілпіролідону з вінілацетатом як клейового матеріалу для палітурного паперу / Вопросы химии и химической технологии . – 2014. – Т.2. – С. 72 – 75.

44. «Промислові полімери» та «Основи технології виробництва полімерних матеріалів»: навчальний посібник до дисципліни та практи-кумів для студентів хімічного факультету/ упорядн. І.О. Савченко, В.Г. Сиромятніков. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2012. – 112 с.

45. Effective encapsulation of Sudan black B with polystyrene using miniemulsion polymerization / Xiao Zhao, Shuxue Zhou, Min Chen, Limin Wu // Colloid Polym Sci – 2009. – 287:969 – 977.

46. Brooks B.W. Suspension polymerization processes / B. W. Brooks // Chemical Engineering and Technology. – 2010. – № 33 (11). – pp. 1737 – 1734.

47. Оробчук О.М. Вивчення впливу дозування ініціатора на процес суспензійної коолігомеризації вуглеводневої фракції / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №4/6 (70). – С.14 – 18.

48. Miniemulsion polymerization of styrene using well-defined cationic amphiphilic comblike copolymers as the sole stabilizer / M. Manguian, M. Save, Ch. Chassenieux, B. Charleux // Colloid Polym Sci, 2005. – № 284. – pp. 142 – 150.

49. Ke Min. Atom transfer radical polymerization in aqueous dispersed media / Ke Min, Krzysztof Matyjaszewski // Cent. Eur. J. Chem. 2009. – №7(4). – pp. 657 – 674.

50. Нижник В.В. Полімеризація в гомо- та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів // В.В. Нижник, В.А. Волошинець, Н.М. Юхименко / Навч. Посібник. – Київ: Фітосоціоцентр, – 2010. – 254с.

-
51. Брагинский Л.Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш. – Л.: Химия, 1983. – 336 с.
52. Ткаченко С. Й. Тепломасообмінні та гідродинамічні процеси в елементах систем біоконверсії / С.Й. Ткаченко, Н.В. Резидент // Монографія. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2011. – 132 с.
53. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками [пер. с польск. под. ред. Щупляка И. А.] / Ф. Стренк. – Л.: Химия, 1975. – 384 с.
54. Дьяконова В.Я. Определение основных параметров механизма перемешивания пульпы в аппарате для выщелачивания / В.Я.Дьяконова, С.А. Косолапова, Т.Г. Калиновская, М.Н. Дьяконов // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 1. – С. 122 – 124.
55. Воловик Л.С. Колоїдна хімія / Л.С. Воловик, Є.І. Ковалевська, В.В. Манк та ін. // К.: НУХТ, 2011. – 247 с.
56. Килимник А.Б. Поверхностные явления и дисперсные системы / А.Б. Килимник, А.М.Климов // Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – 80 с.
57. Hideto M.O. Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization / M.O. Hideto, M.J. Zhou // Colloid Polym Sci, 2004. – №282. – pp. 747 – 752.
58. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ К.Холмберг, Б. Йёнссон, Б.Кронберг, Б.Линдман; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 528 с.
59. Ким В.Е. Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров / Ким В.Е., Гродский А.С. // М.: Топ-Книга, 2002. – 146 с.
60. Бодачівський Ю.С. Оливорозчинні емульгатори-стабілізатори на базі вищих жирних кислот олій для нафтогазової галузі / Ю.С. Бодачівський,

О.Є. Донець // Переробка нафти і газу . Нафтогазова промисловість України, 2014. – №5 – С. 32 – 38.

61. Patent 6,929,707 B2, US. Stabilized energetic water-in-oil emulsion composition / John J. Mullaу, Robert A. Polack. The Lubrizol Corporation. Aug. 16,2005.

62. Ластухін Ю.О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості: навч. посібник. Львів: Центр Європи, 2009. – 836 с.

63. Michael F. Optimizing Nitroxide-Mediated Miniemulsion Polymerization Processes / F. Michael, Lin Marcus // JCT Research, 2004. – Vol. 1. №1. – pp. 1223 – 1266.

64. Мельник А.П. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини / А.П. Мельник, О.П. Чумак, Т.О. Березка– Харків: Курсор, 2004. – 277 с.

65. Хаддаж М. Влияние на кинетические характеристики эмульсионной полимеризации стирола способа получения эмульсии / М. Хаддаж, С.В. Жаченков, И.А. Грицкова // Вестник МИТХТ, 2011, – т.6 №4. – С.97 – 101.

66. Нікітіна М.В. Обґрунтування вибору емульгаторів з метою розробки емульсії 1 роду з молочною кислотою / М.В. Нікітіна, І.І. Баранова, Н.О. Ніколайчук // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – 2010. – випуск XXIII, № 4 – С. 51 – 53.

67. Пешук Л. В. Технологія парфумерно – косметичних продуктів / Л.В. Пешук, Л. І. Бавіка, І. М. Демідов. – К.: ЦУЛ, 2007. – 376 с.

68. Harkins W. D. // J. Amer. Chem. Soc., 1947. – V. 69. – № 6. – pp.1428 – 1444.

69. Okubo M. Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization / M. Okubo, H. Minami, J. Zhou // Colloid Polym Sci, 2004. – № 282. – pp. 747 – 752.

-
70. Медведев С.С. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул // Эмульсионная полимеризация. – М.: Наука, 1968. – 567 с.
71. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – С. 115 –135.
72. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics C.S. Chern Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 443 – 486.
73. Нижник В.В. Колоїдна хімія з елементами нанохімії / В.В. Нижник, В.А. Волошинець, Т.Ю. Нижник // Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2012. – 506 с.
74. Грицкова П.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С, Синекаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н. II Докл. АН СССР, 1978. – Т. 243. – № 3. – С. 403.
75. Симакова Г.А., Каминский В.А., Грицкова И.А., Праведников А. // Докл. АН СССР, – 1984. – Т. 276. – № 1. – С. 151.
76. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – С. 43 – 126.
77. Shiman D.I. Controlled Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Molecular Iodine / D.I. Shiman, S.V. Kostyuk, L.V. Gaponik, F.N. Kaputskii // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – №11, pp. 2028 – 2034.
78. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Підручник. - Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2002, – 396 с.
79. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин. – СПб.: НОТ, 2011. – 415 с.
80. Малкин, А.Я. Реология: концепции, методы, приложения : авториз. пер.с англ. / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2010. – 557с.

81. Carlos A. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography / Carlos A. Islas-Flores, E. V. Gonzalez, Carlos Lira-Galeana Islas-Flores // Fuel 85. – 2006. – pp. 1842 – 1850.

82. Мельников Б.Н. Применение красителей: учеб. пособие / Б.Н. Мельников, Т.Л. Щеглова, Г.И. Виноградова. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 331 с.

83. Полимерные смеси. В 2 т. Т. 1. Систематика / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла ; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: НОТ, 2009. – 616 с.

84. Полимерные смеси. В 2 т. Т. 2: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла ; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: НОТ, 2009. – 605 с.

85. Скороходов В.Д. Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии: учеб. пособие / В.Д. Скороходов, С.И. Шестакова. – М.: Высш. шк., 2004. – 204 с.

86. Краска для разметки дорог НП-520 по ТУ 2316-008-02954821-94.

87. Лакокрасочные материалы для антикоррозионных покрытий - М.: ЛКМ и их применение, 2001. – 19 с.

88. Feng Y. Study and molecular design in controlled/“living” radical polymerization // Y. Feng, Z. Ping, Z. Biao, Z. Jian, Z. Wei, NianChen, Pei Hong, Xiu Lin // Advances in Principles of Polymerization. – 2010. – Vol.53. – №.8. – pp. 1605 – 1619.

89. Патент 2435788 РФ, D21H19/ 56. Способ получения водных дисперсий полимеров, эмульсионные полимеры и их применение / Т. Фабио, А. Херве; заявл. 29.06.2001; опубл. 27.06.2002.

90. Троян А.А. Модифицированные нефтеполимерные смолы в образовании и стабилизации водомасляных эмульсий / А.А.Троян, В.Г.Бондалетов, З.Т.Дмитриева // Известия Томского политехн. ун-та: Томск, 2010. – № 3. – Т.316.

-
91. Уайт, Д.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Д.Л. Уайт, Д.Д. Чой ; пер. с англ. под ред. Е. С. Цобкалло. - СПб.: Профессия, 2007. – 250 с.
92. Кнунянц И.Л. и др. т.1 А-Дарзана // Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
93. Кружалов В.Д., Голованенко Б. И., Совместное получение фенола и ацетона. М., 1963. – 458с.
94. Богомолов А.И. Химия нефти и газа / А.И. Богомолов, А.А. Гайм, В.В. Громова. Под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.
95. Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашьян, В.Ф. Швец – М.: Химия, 1992. – 240 с.
96. Бірінбойм С.М. Практикум з кількісного аналізу / С.М. Бірінбойм, Л.П. Бойкова, Н.Б. Бурчинська – К.: Вища школа, 1972. – 152 с.
97. Практикум по физической химии / Под редакцией С. В. Горбачева – М.: Высшая школа, 1974.–495 с.
98. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
99. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
100. Иоффе Б.В. Физические методы определения строения органических соединений / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин – М.: Высшая школа, 1984. – 336 с.
101. Емульсійна полімеризація.: Методичні вказівки та інструкція до лабораторного практикуму з дисципліни „Технологія виробництва та використання полімерів” / Укл.: Т.М. Мокривський, Р.О. Субтельний. – Львів:

Видавництво Національного університету „Львівська політехніка”, 2005 р. – 28 с.

102. Клейсон К. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров: пер. С англ. / К. Клейсон, Дж. Кубат, А.И. Петерлин и др. под ред. Н.А. Плате // М.: Мир. 1982. – 264 с.

103. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: справочник / Л.А. Кульский, И. Г. Гороновский, А. М. Кочановский и др. – К. Наукова думка. – 1980. – Т.1. – 680 с.

104. Усачева Т.С. Общая химическая технология полимеров Ч. 2. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров: Текст лекций / ГОУ ВПО Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т: Иваново, 2006. – 60с.

105. Синтетический каучук / Под.ред. Гармонова. Л. // «Химия», 1976. –752 с.

106. Eser Ozdeger. Emulsion polymerization of styrene and n-butyl acrylate in an automated reaction calorimeter / a dissertation presented to the Graduate and research Committee of Lehigh University in Candidacy for the Degree of Doctor of Philosophy in Polymer Science and Engineering. – 1997. – 24 p.

107. Hale Berber Yamak. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers // Materials Science "Polymer Science", book edited by Faris Yilmaz, January 23, 2013. – Chapter 34. – pp. 567–575. ISBN 978-953-51-0941-9.

108. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. Под. ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.

109. Daisuke Nagao. Size control of polystyrene nodules formed on silica particles in soap-free emulsion polymerization with amphoteric initiator / D. Nagao, T. Ueno, D. Oda, M. Konno // Colloid Polym Sci, 2009. – №287. – pp. 1051–1056.

110. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry / Edited by Laurier L. Scramm - Cambridge university press, 2000. – 632 p.

111. Фракціонування полімерів: Методичні вказівки та інструкція до лабораторної роботи з дисципліни «Теоретичні основи виробництва полімерів» / Укл.: Т.М. Мокривський, Б.О. Дзіняк, Д.Б. Кічура.- Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2001. – 12 с.

112. Регламент виробництва ПВХ ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" (ТУ У 24.1-33129683-004:2011).

113. Попадюк А.І. Ковалентно зшиті колоїдосоми та пікерінг-емульсії на основі пероксидованих пікерінг-стабілізаторів / А.І. Попадюк, Н.Ю. Соломко, С.М. Варваренко, А.С. Воронов, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С.340-346.

114. Меркулов Д.А. Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие. - Ижевск: Из-во «Удмуртский университет», 2013. – 111 с.

115. Peter J. Dowding. Suspension polymerisation to form polymer beads / Peter J. Dowding, Brian Vincent // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. - № 161. – pp. 259 – 269.

116. Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции под действием хлорида и алкоксихлоридов титана (IV) / автореф. дис. на здобуття вченого звання канд. техн. наук: спец. 02.00.13 // «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – Томск, 2011. – 20 с.

117. Оробчук О.М. Дисперсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції C_9 / автореф. дис. на здобуття вченого звання канд. техн. наук: спец. 05.17.04 / Національний університет «Львівська політехніка». – Львів, 2015. – 21с.

118. Субтельний Р.О. Суспензійна коолігомеризація вуглеводнів фракції C_9 з використанням гідропероксиду ізопропілбензолу / Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С.187 – 189.

119. Власов К.П. Методы исследований и организация экспериментов / К.П. Власов, П.К. Власов, А.А. Киселёва – Х.: Гуманитарный центр, 2002. – 256 с.

120. Побудова математичної моделі одержання коолігомерів на основі фракції C_9 з використанням амінопероксидів / Р.О. Субтельний, Ю.А. Курташ, М.Б. Дзіняк, Б.О. Дзіняк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2007. – № 590: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 214 - 216.

121. Пінчук С.Й. Організація експерименту в моделюванні та оптимізації технічних систем: Навчальний посібник. – Д., 2008. – 345 с.

ДОДАТКИ

Додаток А***Побудова регресивних рівнянь процесу емульсійної коолігомеризації вуглеводневої фракції С₉***

На основі результатів експериментальних досліджень запропоновано математичну модель процесу коолігомеризації в емульсії на основі планування повнофакторного експерименту (ПФЕ). Математична модель дозволить визначити оптимальні умови процесу та спрогнозувати виходи та властивості коолігомерів отриманих при умовах відмінних від нами досліджених.

Для здійснення ПФЕ потрібно виконати q^k дослідів. Найчастіше фактори у експериментах, варіюють на двох рівнях – верхньому і нижньому, тобто $q = 2$. Це експерименти типу 2^k [120, 121].

Аналізуючи комбінацію виконаних досліджень, будують матрицю ПФЕ 2^3 . Фактори впливу на систему:

X_1 – концентрація емульгатора (% мас.);

X_2 – швидкість перемішування (об/хв);

X_3 – об'ємна частка води в суміші (співвідношення 1 : 1 = 50 : 50; 1 : 3 = 25 : 75).

В якості функцій відгуку вибрано: вихід коолігомеру (В) % мас., бромне число коолігомеру (БЧ) г Br₂/100 г та молекулярна маса коолігомеру (ММ).

Кодовані начення вихідних змінних (параметрів оптимізації):

Y_1 – вихід коолігомеру (В), % мас;

Y_2 – бромне число коолігомеру (БЧ), г Br₂/100 г;

Y_3 – молекулярна маса коолігомеру (ММ).

Оскільки фактори ϵ , переважно, неоднорідними і можуть мати різні одиниці вимірювання, їх слід звести до єдиної системи числення шляхом переходу від дійсних значень факторів до кодованих за формулами (1–3):

$$x_{i_{осн.}} = \frac{x_{i_{max}} + x_{i_{min}}}{2} \quad (1)$$

$$X_i = \frac{x_i - x_{i_{осн.}}}{\Delta x_i} \quad (2)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{i_{max}} - x_{i_{min}}}{2} \quad (3)$$

де: i – номер фактора;

x_i – значення i -го фактора в натуральних одиницях;

X_i – кодоване значення i -го фактора;

$x_{i_{осн}}$ – основний рівень i -го фактора;

$x_{i_{max}}$ – верхній рівень i -го фактора;

$x_{i_{min}}$ – нижній рівень i -го фактора;

Δx_i – інтервал зміни i -го фактора.

Вводяться умовні позначення верхнього, нижнього та основного рівнів факторів – відповідно +1, -1, 0 (табл. А 1) [119].

Таблиця А 1

Основні характеристики ПФЕ 2³

Інтервал варіювання, рівнів факторів			
Назва фактора	Концентрація емульгатора (С _e), % мас.	Швидкість перемішування (W), об/хв	Частка води в суміші (V), % об.
Кодоване значення	X_1	X_2	X_3
Основний рівень, $x_{i_{осн}}$	0,8	1200	75
Інтервал варіювання Δx_i	0,4	400	25

Нижній рівень $X_{i\min}$	0,4	800	50
Верхній рівень $X_{i\max}$	1,2	1600	100

За результатами розрахунків для плану ПФЕ 2^3 одержуємо лінійне рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad (4)$$

Розрахунок параметрів трипараметрової регресії здійснювали за допомогою засобу пакету аналізу програми Excel.

План-матрицю і результати дослідів наведено в табл. А 2.

Таблиця А 2

Повна план-матриця ПФЕ 2^3

№ дослідів	Значення факторів				Середні значення вихідної змінної (параметра оптимізації)		
	X_0	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	1	-1	-1	-1	10,7	10	11,0
2	1	1	-1	-1	13,5	13,9	14,4
3	1	-1	1	-1	14,1	13,9	13,9
4	1	1	1	-1	16,4	17,5	17,3
5	1	-1	-1	1	12,2	12,6	11,1
6	1	1	-1	1	14,0	14,5	14,0
7	1	-1	1	1	15,4	14,9	15,8
8	1	1	1	1	17,0	17,3	16,3

Середні значення показника параметра оптимізації визначають за формулою (5):

$$Y_u = \frac{\sum_{j=1}^m Y_{uj}}{m} \quad (5)$$

де Y_u – середнє арифметичне m паралельних вимірювань у рядку з номером u ;

Y_{uj} – j -е значення параметра Y при вимірюваннях рядку плану з номером u .

Обчислюють рядкові дисперсії S_u^2 , враховуючи результати m паралельних вимірювань у кожному рядку плану-матриці за формулою (6):

$$S_u^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (Y_u - Y_{uj})^2}{m-1}. \quad (6)$$

Знаходять максимальну дисперсію $S_{u_{max}}^2$ серед рядкових дисперсій, а всі рядкові дисперсії сумують, тобто визначають $\sum S_u^2$.

Виконуємо обчислення коефіцієнтів рівняння регресії за формулою (7):

$$b_i = \frac{\sum X_{iu} Y_u}{N}, \quad (7)$$

де b_i – коефіцієнти регресії з індексами $i = 0, 1, 2, \dots, k$;

X_{iu} – рядкові значення фактора в i -му стовпці плану-матриці;

Y_u – середнє арифметичне з результатів m паралельних дослідів у u -ому рядку плану-матриці;

Розраховані значення коефіцієнтів регресії b_i для кожного з параметрів оптимізації подано в табл. А 3.

Таблиця А 3

Розраховані значення коефіцієнтів регресії

Параметр оптимізації	Коефіцієнти регресії			
	b_0	b_1	b_2	b_3
Y_1	1,325	12,0	0,004	0,034
Y_2	75,32	-39,625	-0,011	-0,039
Y_3	162,50	362,50	0,184	0,900

Підставивши значення b_i у рівняння регресії (4), одержуємо:

$$Y_1 = 1,325 + 12X_1 + 0,004X_2 + 0,034X_3 \quad (8)$$

$$Y_2 = 75,32 - 39,625X_1 - 0,011X_2 - 0,039X_3 \quad (9)$$

$$Y_3 = 162,5 + 362,5X_1 + 0,184X_2 + 0,90X_3 \quad (10)$$

Перехід від кодованих до фізичних змінних у рівняннях регресії здійснюють, використовуючи основні рівняння та межі змін факторів, наведених в табл. А 3.

В результаті одержуємо рівняння виходу продукту:

$$B = 1,325 + 12,0 \cdot C_e + 0,004W + 0,034 \cdot V \quad (11)$$

Графічне зображення залежності виходу коолігомеру від концентрації емульгатора і об'ємної частки води в рецептурі зображено на рис. А 1.

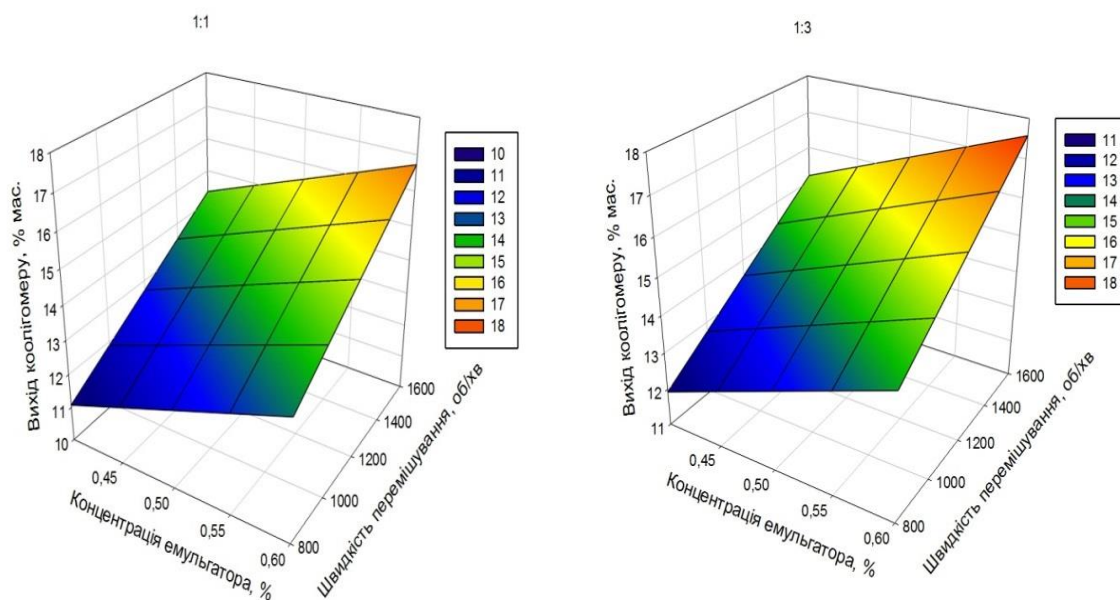


Рис. А 1. Залежність виходу коолігомеру від концентрації емульгатора і об'ємної частки води в емульсійній системі

Аналіз рис. А1 показує, що параметри процесу, а саме – концентрація емульгатора та швидкість перемішування, підвищують вихід продукту. Тобто, при збільшенні концентрації емульгатора до 0,6 % мас., та інтенсивності перемішування до 1400 об/хв. вихід продукту зростає. Проте, при співвідношенні 1:3 зростання виходу є більшим, що відповідає більш інтенсивному забарвленню площини.

Рівняння визначення бромного числа після розкодування змінних має вигляд:

$$B_{\text{ч}} = 75,32 - 39,625 \cdot C_{\text{е}} - 0,011 \cdot W - 0,039 \cdot V \quad (12)$$

Графічне зображення залежності зміни ненасиченості коолігомеру від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування зображено на рис. А 2. Одержані рівняння дають змогу розрахувати вихід, колірність і ненасиченість одержаного коолігомеру в межах досліджуваного інтервалу швидкості перемішування, концентрації емульгатора і об'ємної частки води в емульсійній суміші. Результатом аналізу впливу на технологічні параметри кожного з цих факторів дає змогу визначити оптимальні умови проведення процесу при проведенні мінімального числа дослідів.

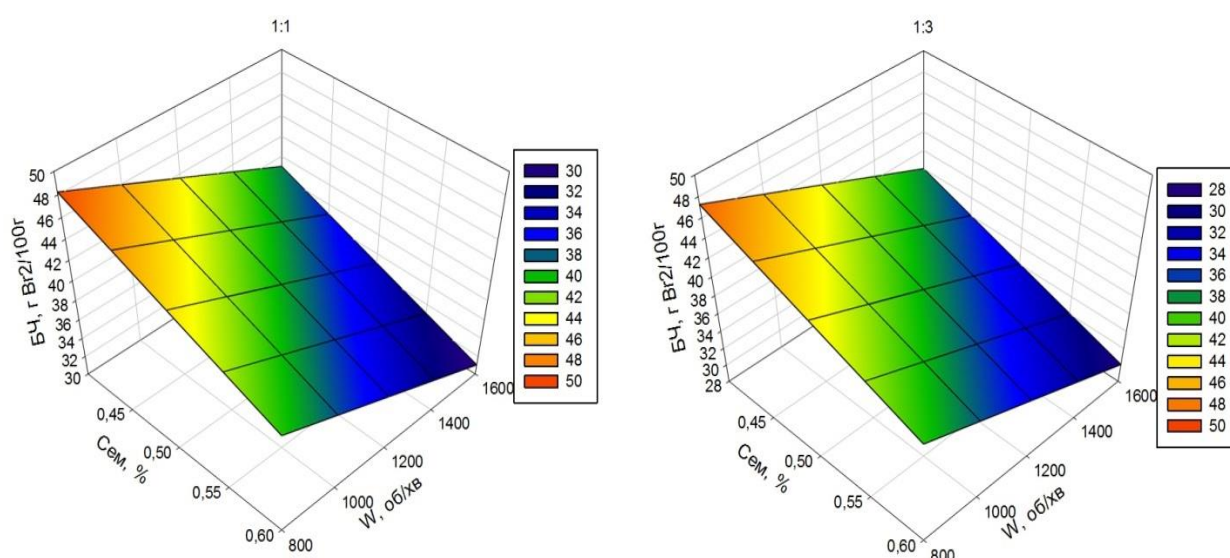


Рис. А 2. Залежність зміни ненасиченості коолігомеру від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування в емульсійній системі

Діаграма залежності бромного числа від швидкості перемішування та концентрації емульгатора демонструє, що чим вищою є концентрація емульгатора тим нижче падає показник ненасиченості, аналогічний вплив має і швидкість перемішування.

Рівняння визначення молекулярної маси коолігомеру має вигляд:

$$M_{\text{м}} = 162,5 + 362,5 \cdot C_{\text{е}} + 0,184 \cdot W + 0,90 \cdot V \quad (13)$$

Графічне зображення залежності молекулярної маси коолігомеру від швидкості перемішування та концентрації емульгатора зображено на рис. А 3.

Також позитивний вплив показники (концентрація емульгатора та інтенсивність перемішування) мають на середню молекулярну масу, яка збільшується при зростанні концентрації емульгатора в реакційній системі та при збільшенні кількості обертів мішалки.

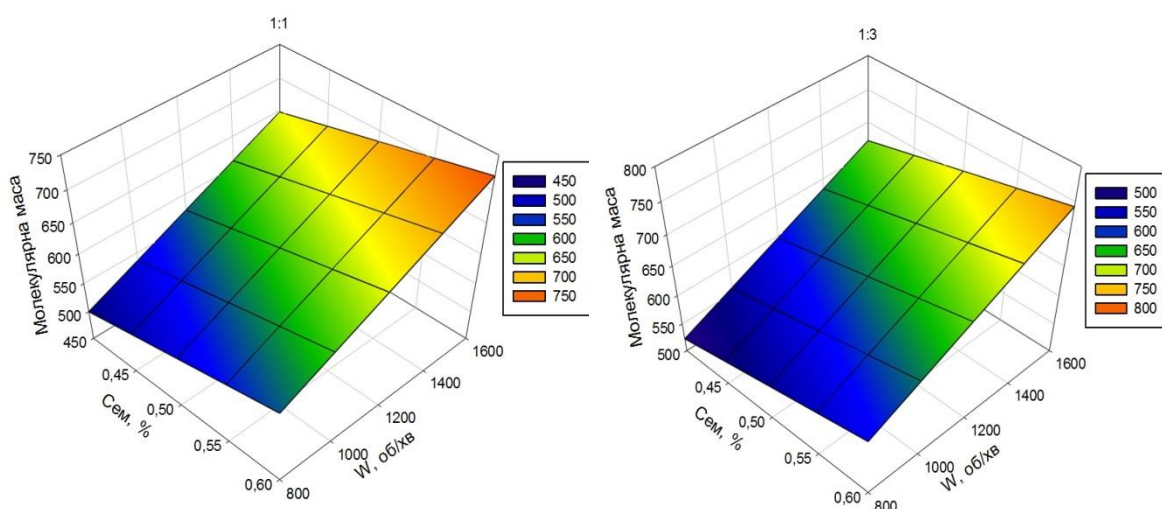


Рис. А 3. Залежність молекулярної маси коолігомеру від концентрації емульгатора та інтенсивності перемішування в емульсійній системі

Отже, оптимальні умови проведення процесу коолігомеризації в емульсії, які впливають із наведених графічних залежностей, відповідають умовам проведеним експериментальним дослідженням, а побудовані регресивні рівняння адекватно описують залежності бромного числа, виходу та молекулярної маси від вищевказаних факторів.

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший заступник

генерального директора –

головний інженер

ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Підсапок І.М.

"15" жовтня 2015 р.



А К Т

випробувань зразків коолігомерів

м. Калуш, Івано-Франківська обл.

"15" жовтня 2015 р.

Комісія в складі:

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальника цеху аналітичного контролю
Наня О.І., начальника лабораторії з обслуговування виробництва
поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди Проник Л.Б.,
провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Кургаша Ю.А.

від Національного університету "Львівська політехніка" – професора
кафедри технології органічних продуктів (ТОП), д.т.н. Дзіняка Б.О., доцента
кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Субтельного Р.О., аспіранта
кафедри технології органічних продуктів Фуч У.В.

складено даний акт у тому, що за період з "12" 10 до "15" 10 2015 р.
у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли
суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" проведено
випробування: зразків коолігомерів, синтезованих у лабораторних умовах у
Національному університеті "Львівська політехніка" на відповідність вимогам
ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

Спосіб одержання коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли
(НПС), емульсійним методом, з використанням в якості сировини – суміші
ненасичених вуглеводнів, що входять до складу фракції C_9 – побічного
продукту виробництва етилену. Синтез коолігомерів емульсійним методом
здійснювали при температурі 323 К впродовж 3 годин, об'ємне співвідношення
[дисперсна фаза (фракція C_9)] ÷ [дисперсійне середовище (вода)] – 1:2,
емульгатор – аніоноактивний водорозчинний Е-30 (суміш лінійних
алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга – C_{15}) – 0,7 % мас. (від

фракції С₉), концентрація ініціатора – персульфату калію (ПК) – 1,0% мас. (у розрахунку на вихідну фракцію С₉).

Фізико-хімічні характеристики синтезованих коолігомерів, одержаних емульсійною коолігомеризацією, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики коолігомерів, одержаних емульсійним методом

	Найменування показників, одиниці вимірювання	Одержані значення показників	Регламентовані значення показників згідно ТУ У 6-05743160.020-99
1.	Зовнішній вигляд	Тверда речовина жовто-світлокоричневого кольору	Тверда речовина від жовтого до коричневого кольору
2.	Температура розм'якшення, °С, не нижче	85	80
3.	Колір 10 %-го розчину смоли в бензолі за йодометричною шкалою, мг I ₂ /100 см ³ , не більше	30	100
4.	Масова частка летких речовин, % мас., не більше	1,0	1,0
5.	Розчинність в подвійному об'ємі ксилолу і уайт-спіриту, 1:1.	повна	повна
6.	Масова частка золи, % мас., не більше	0,07	0,09
7.	Молекулярна маса НПС	690	—
8.	Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	30,3	—
9.	Вихід НПС, % мас.	17,8	—

Проведені випробування показали, що:

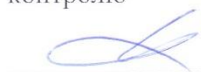
1. використання емульсійної коолігомеризації дозволяє суттєво знизити температуру процесу (на 100...120 К) та тривалість реакції (на 3 год) і одержати коолігомери з низьким показником кольору та задовільними фізико-хімічними властивостями, що відповідають всім регламентованим значенням показників ТУ У 6-05743160.020-99;
2. одержані коолігомери можуть бути використані у лакофарбовій промисловості, зокрема, як замітники рослинних олій та у виробництві лакофарбових покриттів.

Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"

Від НУ "Львівська політехніка"

Начальник цеху аналітичного контролю

Професор кафедри ТОП



Паньо О.І.



Дзіняк Б.О.

Начальник лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди

Доцент кафедри ТОП



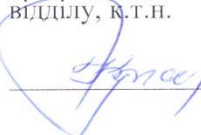
Проник Л.Б.



Субтельний Р.О.

Провідний фахівець технічного відділу, в.т.н.

Аспірант кафедри ТОП



Куртш Ю.А.



Фуч У.В.