

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 678. 747

Б.О. Дзіняк, Д.Б. Кічура, Н.І. Березовська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛВМІСНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ З ВИКОРИСТАННЯМ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

© Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б., Березовська Н.І., 2001

Метою було одержання модифікованих нафтополімерних смол (НПС), синтезованих на основі фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива. Встановлено основні закономірності та визначено оптимальні умови перебігу модифікації. Модифіковані НПС можуть використовуватися як замітники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження, наприклад, рослинних олій, каніфолі в алкідних лаках для потреб лакофарбової промисловості.

The aim of the investigation is obtaining of modified aromatic petroleum resins (APR) on the base C₉ fraction – obtained by pyrolysis of Diesel fuel by-products of ethylene production. The major features have been investigated and optimal conditions have been determined of process modification. Modified APR can be used as substitutes of expensive and deficient products of natural origin, for example, of oils and rosin in alkyd lacquers, for the lacquer-paint materials production.

Вступ. Нафтополімерні смоли (НПС) — це особливий клас низькомолекулярних синтетичних смол, співолігомерів ненасичених сполук аліфатичного чи ароматичного ряду, що мають унікальні фізико-хімічні властивості. Ці смоли знаходять ширше застосування не лише як замітники продуктів природного походження: рослинних олій, альбуміну, каніфолі, але й для зменшення витрат дефіцитних інден-кумаронових, фенол-формальдегідних та інших смол [1, 2].

Покращання показників якості та експлуатаційних характеристик НПС може бути досягнуто їх модифікацією. Модифіковані НПС одержують модифікацією як вихідної сировини, змішуючи полімеризаційну основу з іншими вуглеводневими компонентами або обробляючи сировину хімічними агентами, так і власне модифікацією готових НПС. Модифіковані НПС широко використовуються для одержання синтетичних оліф, масляно-смолистих лаків, алкідних смол, а також як добавки до лакофарбових та протикорозійних композиційних матеріалів.

Обговорення результатів. Літературні джерела свідчать, що α,β -ненасичені монокарбонові кислоти широко використовуються для процесів хімічної модифікації олігомерів, що містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, для покращення їх фізико-хімічних характеристик. Зазвичай до складу проклеюючих речовин для паперу входить каніфоль різних видів, латекси, синтетичні замітники каніфолі [3]. Одним із таких заміників є модифікована ненасиченими одноосновними кислотами НПС, яка використовується в

сумішах для проклеювання [4, 5], а також як компонент у лакофарбових композиціях [6, 7]. Дана робота є продовженням наших досліджень в області хімічної модифікації НПС різними реакційноздатними модифікаторами [8–10]. Введення у структуру НПС реакційноздатних функціональних СООН-груп покращує їх властивості, а отже, і суттєво розширює використання одержаних модифікованих карбоксилвмісних НПС.

Об'єктом досліджень була НПС, отримана ініційованою олігомеризацією фракції С₉ піролізу дизельного палива з використанням високотермостабільних пероксидних ініціаторів [11, 12], а модифікувальними компонентами – акрилова (АК), метакрилова кислота (МК), етилакрилова кислота (ЕАК) та кротонова (КК) кислоти. Модифікацію НПС досліджували з використанням 5–20 мас. % кислоти, температура процесу 433–473 К, тривалість – 6 годин.

За результатами проведених досліджень встановлено, що збільшення концентрації АК сприяє зменшенню температури розм'якшення та бромного числа синтезованої карбоксилвмісної НПС (рис. 1). Оскільки температура розм'якшення залежить від багатьох характеристик полімеру, однією з яких є хімічний склад, і визначає теплостійкість полімерного тіла, а також можливість його технологічної переробки, то можна зробити висновок, що фрагменти АК виконують роль “пом'якшувача” щодо смоли.

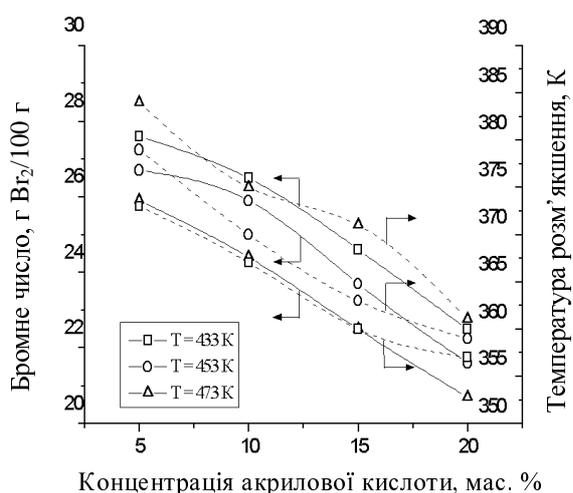


Рис. 1. Вплив бромного числа та температури розм'якшення синтезованої смоли на концентрацію акрилової кислоти

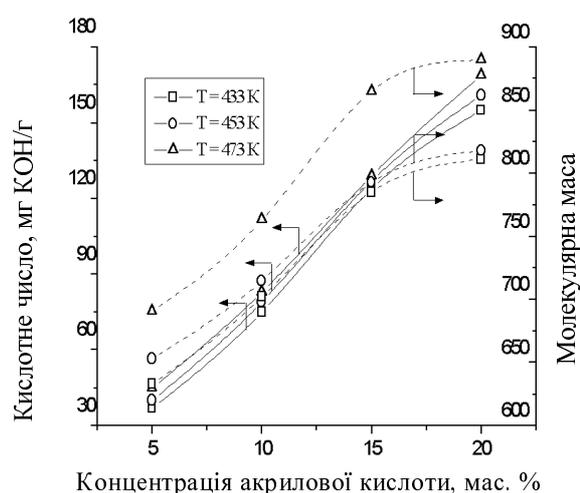
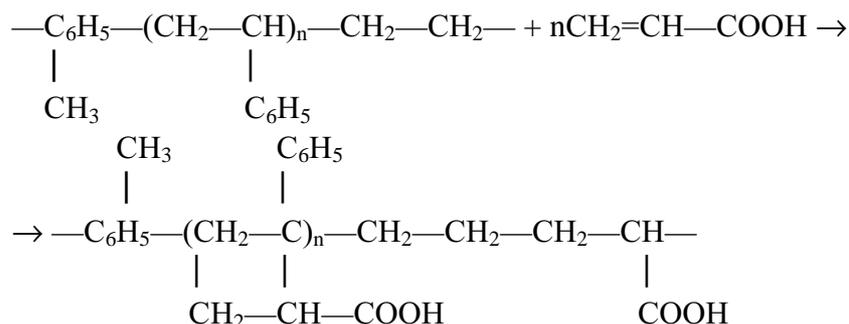


Рис. 2. Залежність концентрації акрилової кислоти від кислотного числа та молекулярної маси карбоксилвмісної НПС

Як видно з рис. 1, зі збільшенням концентрації модифікувальної домішки, а також температури процесу хімічної модифікації, бромне число синтезованої карбоксилвмісної смоли зменшується. Ймовірний механізм процесу хімічної модифікації НПС акриловою кислотою, можна запропонувати так:



Як показують результати досліджень (рис. 2), зі збільшенням концентрації кислоти суттєво збільшується кислотне число смоли, що є дуже важливим для забезпечення високої адгезії синтезованих карбоксилвмісних смол. Такий важливий показник НПС, як молекулярна маса, із збільшенням концентрації АК зростає, але при концентрації АК більше ніж 15 мас. % збільшення молекулярної маси є незначним, що вказує на недоцільність подальшого збільшення концентрації модифікувальної домішки.

Ланки АК у структурі МНПС також позитивно впливають на колір кінцевих продуктів (табл. 1), що є дуже важливо для подальшого їх використання у лакофарбовій промисловості.

Таблиця 1

Залежність кольору МНПС від концентрації АК та температури процесу

Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %	20 мас. %
T = 433 К	20	20	20	10–20
T = 453 К	30	20–30	20	10–20
T = 473 К	30	20–30	20	20

Для порівняння впливу природи модифікувальної домішки на процес хімічної модифікації НПС проводили дослідження, застосовуючи МК, ЕАК і КК (табл. 2). Як показують результати досліджень, температура розм'якшення, молекулярна маса та кислотне число смоли зростає згідно із збільшенням концентрації модифікувальної домішки. Щодо МК і ЕАК, то ці кислоти аналогічно, як і АК, відіграють роль “пом'якшувача”, відносно НПС. При цьому збільшення концентрації кислот призводить до зменшення бромного числа модифікованої смоли, проте, на відміну від акрилової, ці кислоти негативно впливають на колір МНПС, який погіршується зі збільшенням її вмісту в реакційній масі.

Таблиця 2

Залежність фізико-хімічних показників МНПС від концентрації кислоти

№ з/п	Найменування показників	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %	20 мас. %
МК					
1	Температура розм'якшення, К	375	367	358	355
2	Бромне число, г Br ₂ /100 г	27,9	26,5	24,6	22,8
3	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	40	40–50	50	60
4	Молекулярна маса (кріоск.)	691	736	785	818
5	Кислотне число, мг КОН/г	42	83	128	164
ЕАК					
1	Температура розм'якшення, К	371	363	354	353
2	Бромне число, г Br ₂ /100 г	26,7	24,9	22,5	20,1
3	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30-40	40	40-50	50
4	Молекулярна маса (кріоск.)	642	742	775	807
5	Кислотне число, мг КОН/г	40	81	124	151
КК					
1	Температура розм'якшення, К	350	358	362	366
2	Бромне число, г Br ₂ /100 г	27,5	25,3	22,8	20,7
3	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30	30–40	40	40-50
4	Молекулярна маса (кріоск.)	619	676	712	810
5	Кислотне число, мг КОН/г	44	89	131	157

Примітка. T = 433 К, τ = 6 год.

Висновки. У результаті проведених досліджень одержано НПС з карбоксильними групами. Вивчено основні закономірності синтезу модифікованих НПС та встановлено оптимальні умови перебігу процесу на прикладі акрилової кислоти:

температура – 453 К;
 концентрація АК – 10–15 мас. %;
 тривалість процесу – 6 год.

На основі проведених досліджень запропоновано принципову технологічну схему періодичного процесу одержання таких смол. Результати досліджень розширюють існуючі уявлення про НПС та процес їх одержання.

Отримана таким чином карбоксилвмісна МНПС близька за своїми властивостями до синтетичної каніфолі і може бути використана в паперовій та лакофарбовій галузях промисловості. Такі смоли мають більш ненасичений характер порівняно з малеїнізованими, що є важливим показником при їх подальшому використанні в полімерних матеріалах, оскільки сприятиме зшиванню кінцевої композиції.

1. *Encyclopedia of polymer Sci. and Eng.: Petroleum Resins. Second Ed. / Ed.-in-Chief. J.I Kroschwitz. – 1987. - Vol. 7. - P. 761–782.* 2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М., 1999. – 302 с. 3. А. с. 717072 СССР. Способ получения синтетической канифоли / В.Я. Чайский, Г.Д. Харлампович, Л.П. Емельянова и др. – 1980. Бюл. № 7. 4. А. с. 529279 СССР. Состав для проклейки бумаги и картона / В.А. Волков, Ю.А. Крылатов и др. – 1976. Бюл. № 39. 5. А. с. 735618 СССР. Состав для проклейки бумаги, картона и древесно-волоконистых плит / С.А. Пузырев, С.П. Кречетова и др. – 1980. Бюл. № 19. 6. А. с. 704976 СССР. Способ получения масляно-смоляного пленкообразующего / М.П. Бердников, Г.А. Куклин, Л.В. Обухов. – 1979. Бюл. № 47. 7. А. с. 975745 СССР. Отверждающая полимерная композиция / В.В. Патуроев, И.Е. Путляев и др. – 1982. Бюл. № 43. 8. Мокрий С., Дзіняк Б., Березовська Н. та ін. Синтез і властивості модифікованих нафтополімерних смол // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1998. – № 342. – С. 275–279. 9. Березовська Н.І., Кічура Д.Б., Шибанов С.В., Магорівська Г.Я. Хімічна модифікація нафтополімерних смол // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1999. – № 374. – С. 101–104. 10. Мокрий С.М., Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б. Властивості композицій нафтополімерних смол у поєднанні з модифікатором // Зб. наук. пр. сьомої наук. Конф. “Львівські хімічні читання – 99”, 27–28 травня 1999 р. – Львів, 1999. – С. 131. 11. Дзіняк Б.О. Технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією фракції C₉: Автореф. ...дис. канд. техн. наук. – Львів, 1995. – 19 с. 12. Хайр Самер Салім. Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінвмісних фракцій C₅ і C₉: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Львів, 1999. – 17 с.