

УДК 678.747

Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк, В.О. Федорова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ПЕРОКСИДИ – ІНІЦІАТОРИ СИНТЕЗУ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

©Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Федорова В.О., 2002

Описано синтез поліфункціональних пероксидних ініціаторів: N-трет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетану та N-трет-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламіну. Досліджена можливість їх застосування під час синтезу нафтополімерних смол ініційованою олігомеризацією фракції C₉ рідких продуктів піролізу.

The synthesis of polyfunctional peroxide initiators (N-*tret*-butylperoxymetylen-1-amino-2-hydroxyetan and N-*tret*-butylperoxymetylen-N,N-dymetylamin) have been described. An opportunity of their application in the synthesis of petroleum resins by initiated oligomerization fraction C₉ fluid pirolizis products have been studied.

Нафтополімерні смоли (НПС) – це співолігомери ненасичених сполук аліфатичного і ароматичного ряду, які одержуються із нафтової сировини. Як особливий клас низькомолекулярних синтетичних смол, що мають унікальні фізико-хімічні властивості, НПС знаходять усе більше застосування не лише як синтетичні замітники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження (каніфоль, олії), а також для зменшення витрат дефіцитних інден-кумаронових, фенолоформальдегідних та інших смол [1].

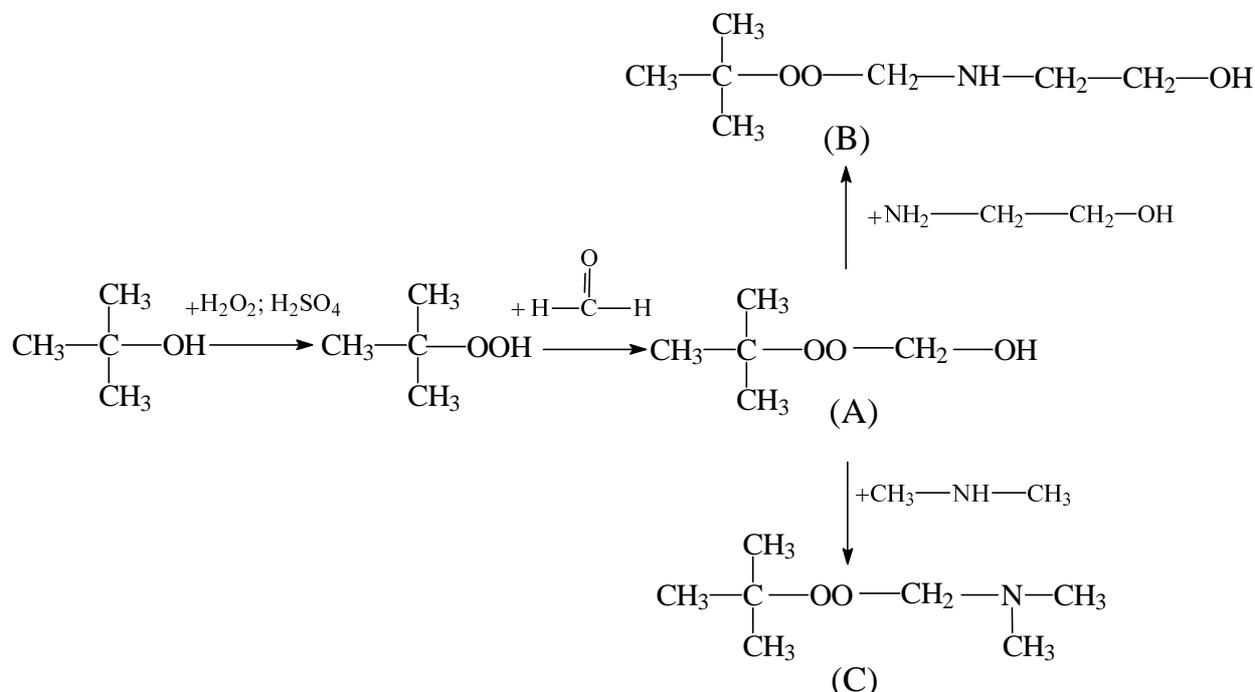
Як вихідну сировину для синтезу НПС використовують продукти нафтопереробки і нафтохімії. В основному для одержання НПС використовують фракції рідких продуктів піролізу (РПП) – суміш різноманітних насичених та ненасичених аліфатичних, ароматичних і вінілароматичних вуглеводнів [2, 3]. Кваліфіковане використання рідких продуктів піролізу є необхідною умовою для забезпечення рентабельності та безвідходності нафтохімічного виробництва. Синтез НПС здійснюють співолігомеризацією ненасичених вуглеводнів, що містяться у нафтовій сировині. Для виробництва НПС широко використовується як іонна (каталітична), так і радикальна (термічна та ініційована) олігомеризація [1]. Одним з найпоширеніших методів є ініційована олігомеризація, перевагами якої є: нескладна технологія процесу, невисока температура реакції порівняно з термічною олігомеризацією, одержання НПС покращеного кольору [4].

Для одержання НПС можуть використовуватися такі групи пероксидних ініціаторів, як ацилперокси, алкілперокси, гідрперокси та перефіри [1]. Зокрема ефективними ініціаторами олігомеризації фракцій C₅ і C₉ РПП є термостабільні алкілперокси [5, 6] та кремнійорганічні перокси [1]. Перспективним напрямком є використання біфункціональних азо-ініціаторів для синтезу НПС з епоксидними [7], карбоксильними [8] та гідроксильними групами [9].

Функціональні перокси з поверхнево-активними властивостями останнім часом викликають підвищений інтерес, зокрема, за їх допомогою одержують латекси з високою стабільністю та монодисперсністю [10]. Цікавим є застосування поліфункціональних пероксидів під час синтезу нафтополімерних смол.

Досліджувалася олігомеризації фракції C₉ (423-473 K) при використанні таких ініціаторів: *трет*-бутилпероксиметанол (А), *N-трет*-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан (В) та *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламін (С).

Схема синтезу поліфункціональних пероксидів:



Трет-бутилгідропероксид синтезували за модифікованим методом Майлса з *трет*-бутилового спирту, пероксиду водню у присутності сульфатної кислоти. *Трет*-бутилпероксиметанол (А) одержували взаємодією *трет*-бутилгідропероксиду та формальдегіду. Ініціатори (В) і (С) синтезували за методикою, описаною у роботі [10]. Властивості одержаних ініціаторів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Властивості поліфункціональних пероксидних ініціаторів

№ з/п	Назва	Формула	Вміст активного кисню, % теоретичний/визначений	Зовнішній вигляд
А	<i>Трет</i> -бутилпероксиметанол	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OO}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	13,3/10,5	Безколірна рідина
В	<i>N-трет</i> -бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	9,8/9,4	Безколірна рідина
С	<i>N-трет</i> -бутилпероксиметилен- <i>N,N</i> -диметиламін	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OO}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $	10,9/10,3	Рідина з характерним запахом

Усі амінопероксиди поверхнево-активні, причому накопичення гідроксильних груп у їх молекулі зменшує поверхневу активність за рахунок підвищення гідрофільності молекул та міграції їх з поверхневого шару в об'єм розчину [10].

Ініційовану співолігомеризацію фракції С₉ піролізу дизельного палива проводили при таких умовах: температура процесу 453 К, тривалість 6 год, концентрація ініціаторів 1 мас. %.

Як об'єкт досліджень використовували фракцію С₉, що є побічним продуктом виробництва етилену піролізом дизельного палива на ВАТ "Оріана" (м. Калуш) та має наступні характеристики: густина 921 кг/м³; молекулярна маса – 125; бромне число 77 гBr₂/100г; вміст ненасичених сполук до 45 % у тому числі стиролу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00, індену 1,25 %

Результати досліджень наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Залежність фізико-хімічних властивостей нафтополімерних смол
від природи ініціатора**

Ініціатор	Вихід НПС, %	Бромне число олігомер., г Br ₂ /100г	Бромне число НПС, г Br ₂ /100г	Молекулярна маса	Темп. розм., °С	Колір НПС, мгJ ₂ /100г
–	30,2	25,8	19,0	424	78	80
(А)	30,3	17,0	12,1	493	77	85
(В)	32,7	18,9	14,5	439	75	80
(С)	33,0	15,0	11,9	445	74	85

Як видно з даних, наведених у табл. 2, кращими ініціаторами олігомеризації є ініціатори, у яких міститься аміногрупа – амінопероксиди (В) і (С). Найвищий вихід НПС – 33,0 %, забезпечується при використанні *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіну, який характеризується найкращою поверхневою активністю. Одержані дані свідчать про перспективність застосування поліфункціональних пероксидних ініціаторів з високою поверхневою активністю в процесах синтезу НПС ініційованою олігомеризацією фракції С₉ рідких продуктів піролізу.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М., 1999. – 302 с. 2. Алиев А.С., Альтман Н.Б. *Синтетические смолы из нефтяного сырья.* – М.; Л., 1965. – 156 с. 3. Беренц А.Д., Воль-Епштейн А.Б., Мухина Т.Н. та ін. *Переработка жидких продуктов пиролиза.* – М., 1986. – 216 с. 4. Мокрий Є.М., Дзіняк Б.І., Никулишин І.Є. та ін. *Порівняльна оцінка методів одержання нафтополімерних смол // Доп. Національної академії наук України.* – К., 1997. – № 5. – С. 153–156. 5. Дзіняк Б.О. *Технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією фракції С₉: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Львів, 1995. – 19 с. 6. Хайр Самер Салім. *Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінвмісних фракцій С₅ і С₉: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Львів, 1999. – 18 с. 7. Гринишин О.Б. *Одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Львів, 1997. – 16 с. 8. Чайківський О.В. *Технологія одержання нафтополімерних смол з кінцевими карбоксильними групами: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Львів, 1999. – 18 с. 9. Альмаурі Самір Абдулрахман Салех. *Розробка технології одержання нафтополімерних смол з гідроксильними групами: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.* – Львів, 1999. – 18 с. 10. Федорова В.А., Дончак В.А., Пучин В.А. и др. *Синтез азотсодержащих пероксидных соединений // Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1988. – Т.31, № 11. – С. 28–31.