

УДК 678.747

Г.Я. Магорівська, Б.О. Дзіняк, М.Т. Тимофійович
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра технології органічних продуктів

ОЛГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ C₉ У ПРИСУТНОСТІ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИВІНІЛМЕТИЛПРОПІЛСИЛАНУ

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., Тимофійович М.Т., 2002

Мета роботи – одержання нафтополімерних смол (НПС) методом ініційованої олігомеризації фракції C₉ з використанням трет-бутилпероксивінілметилпропілсилану. Досліджено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу олігомеризації.

The aim of the work is to obtain aromatic petroleum resins (APRs) by methods of initiated oligomerization on the base C₉ fraction with used *tret*-butylperoxyvinilmetyl-propilsilane. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Фракція C₉ – один із побічних продуктів піролізу вуглеводневої сировини, яка містить велику кількість ненасичених алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів. Співолігомеризацією цих сполук одержують нафтополімерні смоли (НПС) [1].

За кордоном НПС виробляють в основному каталітичною олігомеризацією олефінвмісних фракцій рідких продуктів піролізу (РПП), в Україні та в Росії – термічною та ініційованою олігомеризаціями вихідної сировини. Зіставлення рівня і тенденцій розвитку виробництва різних полімерів методами каталітичної та радикальної полімеризації показує, що, незважаючи на виключну увагу дослідників, до перспектив різноманітних каталітичних систем і їх широкому впровадженню, класичний метод радикальної полімеризації і сьогодні не втратив свого значення. Широке практичне використання радикальної полімеризації, її “конкурентоспроможності” з іншими методами визначається простотою механізму і хорошою відтворюваністю процесу, а також тим, що утворений продукт не потребує відмивання від залишків каталізатора.

Використання ініційованої олігомеризації для синтезу НПС дозволяє одержувати світлу смолу без утворення відходів виробництва та відсутності корозійних процесів.

Пошук нових ефективних ініціюючих систем залишається одним з актуальних напрямків полімерної хімії. Останніми роками досягнуті значні успіхи в області синтезу елементарноорганічних пероксидів підгрупи кремнію. Найбільш перспективним є використання у промисловості пероксидів загальної будови R_{4-n}Si[OOC(CH₃)₃]_n, де n = 1-4, котрі містять відмінні за термічною стійкістю пероксидні групи. Перевагою використання кремнійорганічних пероксидів (КОП) під час синтезу НПС, порівняно з раніше використовуваними ініціаторами, є їх висока термічна стійкість та можливість покращання фізико-механічних властивостей готового продукту. З літературних даних відомо [2], що деякі КОП уже використовувалися у процесах полімеризації, а саме стиролу, метилметакрилату, етилену тощо.

Наші дослідження були спрямовані на вдосконалення, без суттєвих технологічних та апаратурних змін, традиційних схем і процесів олігомеризації вуглеводневих фракцій РПП з використанням відомих технологічних схем і принципів, за рахунок використання ефективного елементорганічного пероксиду.

Як сировину для синтезу НПС використовували фракцію C_9 , яка є побічним продуктом виробництва етилену піролізом дизельного палива, з такими характеристиками: густина – 903 кг/м^3 , молекулярна маса – 111, бромне число – $125 \text{ г Br}_2/100 \text{ г}$, вміст ненасичених сполук – до 55,0 мас. % (зокрема стиrolу 17,7 %, вінілтолуолів 5,2 %, дициклопентадієнів 15,9 %).

Як ініціатор олігомеризації фракції C_9 використовували КОП *трет*-бутил-перокси-вінілметилпропілсилан: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Трет-бутилпероксивінілметилпропілсилан – безколірна масляниста рідина, легко-розчинна в органічних розчинниках, $T_{\text{кип}} = 338 \text{ K}$ (12 мм рт.ст.), $n_D^{20} = 1,4285$, $d_4^{20} = 0,8619$, теоретичний вміст активного кисню $[\text{O}]_{\text{теор.}} = 7,9 \%$, знайдено $[\text{O}]_{\text{пр.}} = 7,4 \%$.

Олігомеризацію фракції C_9 здійснювали у автоклаві з нержавіючої сталі протягом 6 год, при температурі 448...498 K у середовищі інертного газу (аргон) в присутності 0,037–0,148 моль/л (в розрахунку на вихідну фракцію C_9) ініціатора. Вуглеводні, які не прореагували, виділяли, здійснюючи атмосферну (тиск 0,11 МПа, температура куба 463 K) і вакуумну (залишковий тиск 3–4 гПа, температура куба 468 K) дистиляції олігомеризату з одержанням в кубі НПС з температурою розм'якшення в межах 356–360 K.

Досліджено вплив температури процесу олігомеризації та концентрації ініціатора на вихід та основні фізико-хімічні характеристики НПС. Вплив температури процесу та концентрації ініціатора на густина, бромне число олігомеризату та вихід нафтополімерних смол подано у табл. 1. Як свідчать одержані дані, збільшення температури процесу від 448 до 498 K та концентрації ініціатора від 0,037 до 0,148 моль/л позитивно впливає на перебіг реакції олігомеризації, а саме – збільшується густина та зменшується ненасиченість олігомеризату, а отже, підвищується вихід НПС. При цьому в досліджуваному інтервалі температур і концентрацій ініціатора збільшення температури є більш дієвим чинником на перебіг процесу. Так, збільшення температури від 448 до 473 K сприяє приросту густини олігомеризату в межах $10,0\text{--}13,0 \text{ кг/м}^3$ та виходу НПС в межах 5,1–10,0 мас. % в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій ініціатора. Водночас, збільшення концентрації ініціатора з 0,037 до 0,111 моль/л забезпечує приріст густини та виходу НПС в межах $2,0\text{--}4,0 \text{ кг/м}^3$ і 0,2–10,0 мас. %, відповідно, в усьому діапазоні досліджуваних температур (448...498 K). Подальше збільшення концентрації ініціатора (вище ніж 0,111 моль/л) практично не впливає на збільшення густини чи зменшення ненасиченості олігомеризату. Вихід НПС при цьому також практично не збільшується, а при високих температурах (498 K) навіть дещо зменшується (з 37,4 до 36,1 мас. %), що, очевидно, пояснюється утворенням значної кількості низькомолекулярних продуктів, які відганяються при вакуумній дистиляції олігомеризату.

Вплив вищезгаданих чинників на фізико-хімічні характеристики синтезованих НПС зображено у табл. 2. Як бачимо, збільшення концентрації ініціатора та температури олігомеризації призводить до погіршення якості смоли, особливо кольору. Молекулярна маса смол при цьому зменшується, що є характерно для процесів радикальної полімеризації, зменшується також і значення бромного числа НПС.

Таблиця 1

**Залежність густини, бромного числа олігомеризату та виходу НПС
від температури та концентрації ініціатора (тривалість олігомеризації 6 год)**

Температура олігомеризації, К	Найменування показників	Концентрація ініціатора $C_{ін}$, моль/л			
		0,037	0,074	0,111	0,148
448	Густина олігомеризату, кг/м ³	953	957	961	962
	Бромне число олігомеризату, г Br ₂ /100 г	86,2	72,7	72,1	72,0
	Вихід НПС, мас. %	20,3	27,0	28,6	28,8
473	Густина олігомеризату, кг/м ³	966	969	971	972
	Бромне число олігомеризату, г Br ₂ /100 г	71,1	65,5	65,0	64,1
	Вихід НПС, мас. %	23,3	33,3	34,0	33,9
498	Густина олігомеризату, кг/м ³	976	979	981	981
	Бромне число олігомеризату, г Br ₂ /100 г	65,2	62,1	60,7	60,9
	Вихід НПС, мас. %	32,2	36,7	37,4	36,1

Таблиця 2

**Вплив температури процесу олігомеризації та концентрації ініціатора
на фізико-хімічні характеристики синтезованих НПС**

Температура олігомеризації, К	Найменування показників	Концентрація ініціатора $C_{ін}$, моль/л			
		0,037	0,074	0,111	0,148
448	Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	51	47,7	46	45,0
	Молекулярна маса НПС	761	6977	652	880
	Колір	7	10–15	10–15	20
473	Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	46,8	44,2	41,5	39,9
	Молекулярна маса НПС	660	600	566	840
	Колір	10	15–20	20	30
498	Бромне число НПС, г Br ₂ /100 г	45,6	42,7	40,2	39,3
	Молекулярна маса НПС	550	527	519	603
	Колір	10–20	20	20–30	40

На основі проведених досліджень вибрано оптимальні умови олігомеризації: температура реакції $T = 473$ К, тривалість 6 год, концентрація ініціатора $C_{ін} = 0,074$ моль/л, які забезпечують високий вихід НПС – 30,3 мас. % та задовільні для лакофарбової промисловості фізико-хімічні характеристики одержаної смоли.

Непрореаговані вуглеводні (атмосферний та вакуумний відгони) можуть використовуватися, відповідно, як сольвент у лакофарбових виробках та як компонент котельного палива.

1. Думський Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М., 1999. 2. Нистратова Л.Н., Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д. и др. Полимеризация и блоксополимеризация, иницируемая макропероксисиланами // Высокомолекулярные соединения, краткие сообщения. – 1982. – Т. 24, № 12, Б. – С. 913–916.