

Оптимізацію олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 проводили з метою одержання задовільних фізико-хімічних характеристик модифікованих НПС: концентрація модифікатора – 15 % мас., температура реакції – 453 К, тривалість модифікації – 6 год. Отже, на основі математичної моделі реакції визначено оптимальні умови проведення процесу модифікації, що збігаються з експериментальними даними.

1. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Кузнецова Н. А., Беляков М. Е. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы // *Каучук и резина*. – 1988. – №12. – С. 30 – 32.
 2. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Иволин В. В., Но Б. И., Бутов Г. М., Думский С. Ю., Мохов В. М., Паршин Г. Ю. Синтез карбоксилсодержащей нефтеполимерной смолы на базе смолы иницированной олигомеризации // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1999. – № 4. – С. 23 – 25.
 3. Ермилова Т. А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: Автореф. дис. ... канд.хим.наук: 05.17.09 / В надзаг.: Гос. н.-и. и проект. ин-т лакокрасочной промышленности НПО "Спектр". – М., 1991. – 24 с.
 4. Бельчинская Л. И. Комплексная природозащитная технология использования лаковых композиций и смол в деревообрабатывающей промышленности: Автореф. дис. ... д-ра техн.наук: 11.00.11 / Воронеж. гос. техн. ун-т. – Воронеж, 1996. – 34 с.
 5. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология органических пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1985. – 480 с.
 6. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 287 с.
 7. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 448 с.

УДК 678.747

Г.Я. Магорівська, Б.О. Дзіняк, О.І. Білоус
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра технології органічних продуктів

ЦИКЛІЧНИЙ ТЕТРАПЕРОКСИСИЛАН – ІНІЦІАТОР ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C_9

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., Білоус О.І., 2002

Мета роботи – синтез нафтополімерних смол (НПС) методом радикальної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу (РПП) дизельного пального з використанням циклічного тетрапероксисилану. Досліджено основні закономірності олігомеризації.

The aim of the work is to obtain aromatic petroleum resins (APRs) by methods of initiated oligomerization on the base C_9 fraction with used cyclic *tetra*-peroxysilane. The major features of the process have been investigated.

Вступ

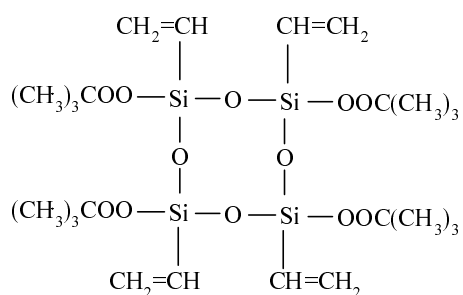
Сьогодні одержання синтетичних полімерних матеріалів досягло високого рівня. До них належать синтетичні смоли, серед яких виділяються так звані нафтополімерні смоли (НПС), які відзначаються унікальними фізико-хімічними властивостями і є коолігомерами ненасичених сполук аліфатичного чи ароматичного ряду. Смоли широко використовуються у промисловості для заміни продуктів природного походження [1].

На вихід та властивості синтезованих НПС впливають склад вихідної сировини, метод та технологія їх виробництва. У світовій практиці НПС одержують трьома методами: каталітичною, термічною та радикальною олігомеризаціями. Серед вищевказаних способів одержання синтетичних смол особливої уваги заслуговує радикальна олігомеризація. Активними центрами у такому процесі виступають вільні радикали, які, у більшості випадків, утворюються внаслідок розкладу ініціаторів. Незважаючи на велику кількість публікацій, актуальною є проблема пошуку ефективного ініціатора олігомеризації, який би забезпечував високий вихід та якість одержаних НПС. Перспективним є використання елементоорганічних пероксидів підгрупи кремнію. Особливий інтерес становлять поліфункціональні пероксиди, які дають можливість одержувати продукти з високою молекулярною масою [2].

Експериментальна частина

Олігомеризацію фракції C_9 здійснювали у автоклаві з нержавіючої сталі протягом 6 год, при температурі 448 – 498К у середовищі інертного газу (аргон) у присутності 0,074 моль/л (в розрахунку на вихідну фракцію C_9) ініціатора. Вуглеводні, які не прореагували, виділяли, здійснюючи атмосферну (тиск 0,11 МПа, температура куба 463К) і вакуумну (залишковий тиск 3-4 гПа, температура куба 468К) дистиляції одержаного олігомеризату.

Як об'єкт досліджень використовували фракцію C_9 рідких продуктів піролізу (РПП) дизельного пального з такими характеристиками: густина – 903 кг/м³, молекулярна маса – 111, бромне число – 125 г Br₂/100 г, вміст ненасичених сполук – до 55 % мас. (зокрема стиrolу 17,7 %, вінілтолуолів 5,2 %, дициклопентадієнів 15,9 %).



Як ініціатор олігомеризації фракції C_9 , нами був вибраний циклічний тетрапероксисилан. Тетравінілтетра(*трет*-бутилперокси)циклотетрасилоксан–безколірна масляниста рідина, легко розчинна в органічних розчинниках, $n_D^{20}=1,4170$, $d_4^{20}=0,9845$, теоретичний вміст активного кисню $[\text{O}]_T=10,0\%$, знайдено $[\text{O}]_{\text{зн}}=9,8\%$.

Для аналізів продуктів синтезу використовували такі методи: титриметричний (визначення показника ненасиченості НПС), криоскопічний (визначення молекулярної маси), йодометричний (визначення показника кольору), ІЧ-спектроскопічний та хроматографічний.

Обговорення результатів

З літературних даних відомо [2, 3], що поліпероксисилани (які містять різні за термостійкістю пероксидні групи), є перспективними ініціаторами олігомеризації вінілових мономерів. Використання таких пероксидів сприяє утворенню продуктів, у складі яких є пероксидні фрагменти [4].

Нами проводилися дослідження впливу температури олігомеризації на вихід та основні фізико-хімічні характеристики синтезованих НПС (табл. 1). Дослідження здійснювалися протягом 6 год та концентрації ініціатора 0,074 моль/л.

**Вплив температури процесу олігомеризації
на вихід та фізико-хімічні характеристики НПС**

№ п/п	Назва показника	Температура олігомеризації, К		
		448	473	498
1	Густина оліг-ту, кг/м ³	953	972	973
2	Бромне число оліг-ту, г Br ₂ / 100 г	68,5	55,1	52,4
3	Вихід НПС, %мас.	29,4	32,9	36,7
4	БЧ НПС, г Br ₂ / 100 г	48,9	47,4	46,4
5	Молекулярна маса	1310	930	820
6	Колір, мг J ₂ /100 см ³	20	30-40	40

Як бачимо з поданих даних, підвищення температури олігомеризації з 448 до 498К сприяє збільшенню густини олігомеризату з 953 – 973 кг/м³, а отже, виходу НПС з 29,4 до 36,7 % мас. відповідно. Причому приріст густини із збільшенням температури до 473 К становить 19 кг/м³, а подальше підвищення до 498 К лише 1 кг/м³. Ненасиченість синтезованих смол незначно знижується з 48,9 до 46,4 г Br₂ /100г. Із збільшенням температури спостерігається характерне для радикальної олігомеризації зниження молекулярної маси НПС. Показник кольору смоли, який є важливим критерієм при застосуванні НПС, дещо погіршується з 20 до 40 мг J₂/100 см³, але ці значення є задовільними для лакофарбової промисловості.

Хроматографічні дослідження здійснювали на хроматографі фірми Carle Erba 4100-01nHP тип 3390A. Детектор ДП. Стальні капілярні колонки типу OV-1(BP-1) з нерухомою фазою – сквалан; довжина колонки 100м, діаметр 0,25 мм; газ-носії азот; об'єм проби 0,2 мкм. У табл. 2 наведено вміст ненасичених вуглеводнів у вихідній сировині, сумарний вміст у атмосферному та вакуумному відгонах вуглеводнів, які не прореагували, та розраховано конверсії ненасичених вуглеводнів.

Таблиця 2

Конверсія ненасичених вуглеводнів при T=473 К, τ=6 год., C_{ін.}=0,074 моль/л

№ п/п	Назва компонента	Вихідна фракція C ₉	Атм. в + вак. в.	Конверсія, %
1	Стирол	17,7	5,462	69,1
2	Алілбензол	1,77	0,366	79,4
3	о, м, п-Вінілтолуоли	5,23	1,893	63,8
4	α-Метилстирол	0,30	0,147	51,2
5	β- Метилстирол	0,06	0,042	30,2
6	Дициклопентадієн (ДЦПД)	15,88	3,779	76,2
7	Інден	2,81	2,454	12,6
8	Димери (ЦПД+м-ЦПД)	3,00	0,921	69,3
9	Неідентиф. вуглеводні	6,44	1,402	78,2
	Разом	53,19	16,466	69,04

Склад смоли, одержаної при температурі 473 К, досліджено за допомогою ІЧ-спектроскопії; ІЧ-спектри записувалися на спектрофотометрі «Sperord – M 80» в області 400–400 см^{-1} . Існування сполук ароматичного ряду підтверджується наявністю інтенсивних смуг поглинання 3024, 1600, 1452 см^{-1} та малоінтенсивних смуг 1580, 1512 см^{-1} , які можна віднести до валентних коливань С=C бензольного кільця (ν С=C). Характер смуг у області 2000–1600 см^{-1} схожий до смуг поглинання спектра моно- і 1,3 – дизаміщених бензолу. 756, 700 см^{-1} – неплоскі деформаційні коливання СН-зв'язку і характерні для моно- та 1,3 – дизаміщених бензольного кільця. Смуга поглинання 1580 см^{-1} підтверджує існування ненасиченого С=C зв'язку. Смути поглинання в області 1200–1000 см^{-1} характерні для спектра полістиролу. Область 1000 – 900 см^{-1} відображає неплоскі деформаційні коливання у сполуках з олефіновими зв'язками. Малоінтенсивні смуги 968 та 900 см^{-1} вказують на наявність сполук з кінцевою вінільною групою. Валентні коливання С=C подвійного зв'язку олефіну у НПС спостерігаємо при 1656 см^{-1} .

У спектрі виявлено смуги, які свідчать про наявність угруповань з кисневим атомом – смуги 1728 см^{-1} (ν С=О), 1256 см^{-1} – можливі групи $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ та $(\text{CH}_3)\text{C}-\text{O}$. Пероксидний фрагмент виявляється у вигляді малоінтенсивних смуг поглинання 869 та 848 см^{-1} , а наявність смуги 805 см^{-1} ймовірно відповідає (ν SiOO). Отже, НПС за структурою є стирол-дициклопентадієн-вінілтолуольним олігомером.

Висновки

У результаті проведених досліджень вибрано оптимальну температуру проведення реакції олігомеризації – 473 К, яка забезпечує вихід НПС 32,9 %мас. та задовільні для лакофарбової промисловості фізико-хімічні характеристики. Крім того, встановлено, що одержана НПС містить у своєму складі пероксидні групи.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М: Химия, 1999. – 302с. 2 Свешникова Т. Г., Случевская Н. Н., Семчиков Ю. Д. И др. *Тетра-(третбутилперокси)силан как инициатор полимеризации некоторых непредельных соединений.* // ВМС, Краткие сообщения. – 1970 Т. XXI, – №11.Серия Б. 3. Случевская Н.П., Яблоков В.А. и др. *Термическое разложение полипероксисиланов.* // Журн. общ химии. – 1976. – Т. XLVI. – Вып. 7. 4. Тимофеевич Н.Т. *Синтез и исследование функциональных кремнийорганических пероксидов.* Дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1987. – 217с.