

*1,1,3-Триметил-3-фенілбутилгідропероксид (3а).* До суміші 43,0 г (0,38 моль) 35 %-ного пероксиду водню і 38,8 г (0,38 моль) 96 %-ї сульфатної кислоти при температурі 35 – 40°C та інтенсивному перемішуванні протягом 1 год додавали по краплях розчин 14.4 г (0,075 моль) спирту (3а) в 25 мл трихлорометану. Реакційну суміш витримували при вказаній температурі 4 год, розшаровували. Органічний шар послідовно промивали водою, 5%-м розчином гідроксиду натрію і водою, сушили сульфатом магнію і відганяли розчинник. Отриманий залишок розчиняли в 30 мл гексану і обробляли 7,5 мл 30 %-ного розчину гідроксиду натрію. Отриману кристалічну сіль промивали гексаном, розчиняли в 15 мл води і розкладали пропусканням діоксиду карбону. Гідропероксид екстрагували гексаном, сушили сульфатом магнію і відганяли у вакуумі розчинник.

*1,1,3-Триметил-3-(4-метилфеніл)бутилгідропероксид (3б)* одержували аналогічно з 15.5 г (0.075 моль) спирту (2б).

1. *Organische Peroxo-verbindungen. // herg. Heinz Kropf. – 1988. – Band E13. – 1550S.*  
 2. *Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. – М.: Госхимиздат, 1963. – 200 с.*  
 3. *Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия – М.: Мир, 1999 – 704 с.*  
 4. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений – М.: Химия, 1978. – 309 с.*

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура, Б.О. Дзіняк

Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра технології органічних продуктів

## ОПТИМІЗАЦІЯ ОДЕРЖАННЯ АНГІДРИДВМІСНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ ХІМІЧНОЮ МОДИФІКАЦІЄЮ

© Кічура Д.Б., Дзіняк Б.О., 2002

**Описано малеїнізацію нафтополімерних смол (НПС). Вивчено вплив концентрації вихідних реагентів, температури та часу процесу на фізико-хімічні характеристики синтезованих малеїнізованих НПС. Встановлено основні закономірності перебігу малеїнізації. Створено емпіричну математичну модель малеїнізації. На основі математичної моделі підтверджено визначені оптимальні умови.**

**In this paper an approach to maleinated petroleum resins (PRs) having groups such as double bond and anhydride were presented. The influence of the reagents concentration, temperature and time on the values of physical and chemical characteristics obtained maleinated PRs have been studied. The major features of the maleinated process have been determined. The developed empirical mathematical model of the maleinated process have been created. On the base mathematical model have been established optimal conditions.**

Технологія застосування нафтополімерних смол (НПС) для одержання плівкоутворювальних композицій передбачає, перш за все, їх хімічну модифікацію, що дає змогу урізноманітнити властивості синтезованого олігомеру [1,2]. У своїх дослідженнях як

модифікуючу домішку ми використовували малеїновий ангідрид (МА). МА має високу реакційну здатність, широко використовується у виробництві полімерів, фармацевтичних препаратів, присадок, хімікатів тощо. Зокрема значна частина МА припадає на виробництво пластмас – це поліефірні й алкідні смоли, де його застосування дає змогу створювати поверхневі алкідні покриття з підвищеною ударною в'язкістю та тривалим терміном використання. Хімічні продукти на основі МА застосовуються для оброблення паперу, вони можуть також використовуватися як заміники натуральної каніфолі [3–5].

Для вивчення впливу концентрації модифікатора, температури процесу та тривалості на фізико-хімічні показники малеїнізованих НПС, проведено дослідження методом планування експерименту. Дослідження та оптимізація можливі за допомогою статистичних, ймовірностних методів [6, 7]. У більш загальному випадку математична модель створюється на основі статистичного методу – регресійного аналізу. Рівняння регресії представляє математичну форму залежності вимірюваної фізичної величини від факторів, що на неї впливають. Пошук оптимумів вищеперечислених параметрів здійснювали за схемою повного факторного експерименту (ПФЕ) типу  $2^k$ , де  $k = 3$  – кількість факторів. На основі попередніх досліджень були вибрані межі зміни експериментальних факторів. Для цього використовували метод найменших квадратів (МНК).

Перехід до безрозмірної системи координат здійснювали за формулою:

$$X_i = \frac{Z_i - Z_{i0}}{\Delta Z_i}, \quad (1)$$

де  $Z_{i0}$  – основні рівні;

$\Delta Z_i$  – зміни параметрів незалежних змінних  $Z_i$ .

Розширену матрицю планування експерименту за схемою ПФЕ типу  $2^3$  одержали при переході до безрозмірної системи координат. Для цього використовували залежність фізико-хімічних характеристик модифікованих НПС від вказаних факторів згідно з рівнянням регресії з коефіцієнтами взаємодії. Хімічну модифікацію НПС досліджували у наступному інтервалі змінних факторів (табл. 1).

Таблиця 1

**Рівні змінних факторів, що впливають  
на фізико-хімічні показники малеїнізованих НПС**

Формалізоване позначення параметра	$z_i = -1$	$z_i = 0$	$z_i = +1$
$z_1$ (концентрація модифікатора, % мас.)	10	15	20
$z_2$ (температура процесу, К)	433	453	473
$z_3$ (тривалість процесу, год)	4	6	8

Рівняння, що може бути моделлю ПФЕ типу  $2^3$ , яке не враховує квадратичні ефекти, має вигляд:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (2)$$

де  $b_0, b_n$  – коефіцієнти регресії;

$x_n$  – значення факторів;

$Y$  – функції відклику.

Коефіцієнти рівняння регресії визначали за формулою:

$$b_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ji} * Y_i, \quad (3)$$

де  $n$  – кількість дослідів,  $n=8$ .

Ефективність оцінювали за такими основними функціями:

$Y_1$  – бромне число малеїнізованої НПС,  $z Br_2/100 z$ ;

$Y_2$  – число омилення,  $мг KOH/z$ ;

$Y_3$  – температура розм'якшення,  $K$ ;

$Y_4$  – молекулярна маса,  $в.о.$

Результати обчислень коефіцієнтів регресії наведено у табл. 2. Після визначення коефіцієнтів регресії на основі трьох паралельних дослідів у центральній точці плану, де  $x_i = 0$ , було знайдено дисперсії відтворення  $S_y^2$  для всіх функцій. Дисперсію обчислювали за формулою:

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^K (y_{ij}^o - y_i^c)^2, \quad (4)$$

де  $n$  – кількість паралельних дослідів.

Дисперсію адекватності обчислювали за формулою:

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^K (y_i - \hat{y})^2, \quad (5)$$

де  $m$  – кількість точок на лінії регресії.

Таблиця 2

### Значення коефіцієнтів регресії

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
10,5	- 1,25	- 1,75	- 2,5	0	0,25	0,75	0
148	42,25	9	14,25	- 1,75	- 0,5	5,25	- 3,75
361	6,125	4,875	6,875	0,625	0,625	0,875	- 0,875
935	51,5	17	69	7,5	4,5	2	3,5

При розрахунку довірчих інтервалів використовували критерій Стюдента  $t = 2,92$ , при  $\alpha = 0,95$ . Відкинувши члени рівняння регресії, в яких коефіцієнти виявилися незначимі, одержимо математичну модель реакції олігомеризації:

$$Y_1 = 10,5 - 1,25x_1 - 1,75x_2 - 2,5x_3 + 0,75x_2x_3; \quad (6)$$

$$Y_2 = 148 + 42,25x_1 + 9x_2 + 14,25x_3 + 5,25x_2x_3; \quad (7)$$

$$Y_3 = 361 + 6,125x_1 + 4,875x_2 + 6,875x_3; \quad (8)$$

$$Y_4 = 935 + 51,5x_1 + 17x_2 + 69x_3. \quad (9)$$

Адекватність рівнянь (6) – (9) проводили на основі критерію Фішера:  $F_{екс.} = S_{ад}^2 / S_y^2$ . Порівнявши обчислені значення з табличними при  $\alpha = 0,95$ ,  $F_{експ.} < F_{табл.}$ . Отже, одержані регресивні рівняння адекватно описують експериментальні дані.

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].