

**Вплив ступеня гідролізу на характеристичну в'язкість
щепленого кополімера та поліакриламід**

Зразок	Ступінь гідролізу, %	$[\eta]$
ПАА (вихід.)	8,15	3,0
ПАА (гідрол.)	10,23	17
	16,01	40
	23,36	41
ПВС-ПАА _N (вихід.)	5,24	3,4
ПВС-ПАА _N (гідрол.)	12,5	50
	24,6	60
	39,7	62

Отже, вперше розглянута кінетика лужного гідролізу щепленого кополімеру на основі поліакриламідів та полівінілового спирту, що створює перспективу їх широкого застосування для модифікацій властивостей полімерів.

1. Полиакриламид (Под ред. Куренкова В.Ф.) М., Химия, 1992, 189 с.
 2. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko D.A. et al. *Ukraine Polym. J.* 4 (1995) 137-151.
 3. Zheltonozhskaya T.B., Romankevich O.O., Syromyatnikov V.G. et al. *Macromol. Chem. and Phys.: Macromol. Symp.* 114 (1997) P. 263-269.
 4. Н.П. Мельник, Л.М. Момот, І.А. Усков. *Доп. АН УССР, Серія Б*, 1987, № 6, с. 47-50.
 5. *Практикум по химии и физике полимеров* (Под ред. Куренкова В.Ф.). М. 1990.
 6. Кенчингтон А.В. В сб. *Аналитические методы белковой химии*. М. 1963.
 7. В.Ф. Куренков, Ю.В. Алеєва, А.Н. Заббаров, В.А. Мязченков. // *Журн. прикладн. химии*. 1992. Т. 65. Вып. 11. С. 2543-2546.
 8. В.Ф. Куренков, Т.А. Байбурдов. // *Изв. вузов*. 1989. Т. 32 (7). С. 3-15.
 9. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. *Макромолекулярные реакции*. М., 1977.
 10. М. Федтке. *Химические реакции полимеров*. М., 1990.
 11. Л.А. Нудьга, В.А. Петрова, Г.А. Петропавловский. // *Журн. прикладн. хим.* 1998. Т. 71. Вып. 2. С.327-331.
 12. S. Biggs, J. Selb and F. Candau. *Polymer*, 1993, Vol. 34. № 3. P. 580-591.

УДК 678.643

**ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ
В ПРИСУТНОСТІ ДІЕПОКСИДНОЇ ПОХІДНОЇ
4,4'-АЗО-БІС(4-ЦІАНПЕНТАНОВОЇ) КИСЛОТИ**

© Оринчак С.І., Новосад О.В., Братичак М.М., 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Розглянуті деякі аспекти впливу діепоксидної похідної 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти (ДЕПАЗК) на одержання нафтополімерних смол. Наведені експериментальні дані про особливості синтезу ДЕПАЗК. Вивчено закономірності процесу ініційованої полімеризації фракції С₉. Досліджено вплив ініціатора

та температури на вихід та фізико-хімічні характеристики синтезованих нафтополімерних смол.

The article discusses some aspects relating to the process for the preparation of petroleum resins with diepoxy-derivative 4,4'-azo-bis (4-cianpentanic) acid (DEDAPA). Experimental data about particularities of synthesis DEDAPA has been shown. The regularities of initiator polymerization process of C₉ fraction were studied. The influence of initiator and temperature on the yield and physic-chemical characteristics of synthesized petroleum resins was studied.

Відомо [1], що при піролізі вуглеводнів, з метою одержання з них етилену, як один із побічних продуктів утворюється фракція C₉. Фракція C₉ на 40 % складається із ненасичених сполук, основними із яких є стирол, його похідні, вінілтолуоли, інден, пентадієни і інші. Тому вона є вихідною сировиною для синтезу нафтополімерних смол (НПС) [1]. НПС характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями і їх широко застосовують заміниками харчових продуктів, в лакофарбовій промисловості, а також замість дефіцитних інден-кумарових, феноло-формальдегідних і інших смол у гумово-технічній, електротехнічній та інших галузях промисловості. З метою розширення сфер їх застосування зусилля наукових колективів спрямовані на створення функціональних нафтополімерних смол [2-6].

У роботі запропоновано отримання НПС радикальною співолігомеризацією фракції C₉ піролізу вуглеводнів у присутності дієпоксидної похідної 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти.

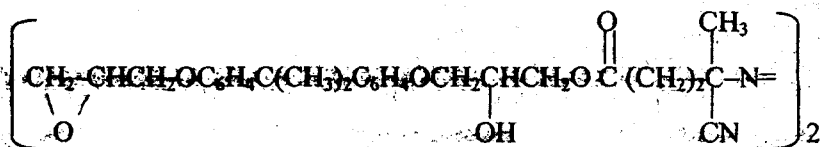
Як вихідну сировину використовували піроконденсат, що є побічним продуктом під час отримання етилену із бензину та дизельного палива. Характеристика C₉ фракції наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники фракції C₉ піролізу вуглеводнів

ПОКАЗНИК	Фракція C ₉	
	Піролізу бензину	Піролізу дизельного палива
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світложовтого кольору.	
Густина, кг/м ³	907	920
Молекулярна маса	110	120
Бромне число, г Br ₂ /100 г	78	86
Колір, мг I ₂ /100 мл	6	7
Показник заломлення, n _D ²⁰	1,5156	1,5184
Фракцій склад, К		
Початок кипіння	408	417
10%	414	422
50%	428	441
90%	462	464
Кінець кипіння	466	471

Ініціатором радикальної співолігомеризації ненасичених продуктів, які містяться у фракції C₉, слугувала дієпоксидна похідна 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти (ДЕПАЗК), формули



ДЕПАЗК синтезували, виходячи із дигліциділового ефіру 4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропану і 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти. Реакцію здійснювали в середовищі ізопропілового спирту впродовж 20 год з використанням як каталізатора 60 %-го водного розчину бензилтриетиламонію хлористого (БТЕАХ). Кількість дигліциділового ефіру становила 2,2 моля на 1 моль кислоти. Вміст БТЕАХ визначали на підставі кінетичних досліджень (рис. 1), і становив 30 % мольних на 1 моль вихідної кислоти. Співвідношення діепоксидна похідна : кислота становить 2 : 1 моль.

Для ДЕПАЗК знайдено молекулярну масу (Mn) 960 (теор. 800), епоксидне число (е.ч.) 9,8 % (теор. 9,0 %).

Структура синтезованого продукту підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. У спектрі ДЕПАЗК (рис. 2) присутні смуги поглинання 912 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням епоксидної групи, при 3352 cm^{-1} – валентним коливанням ОН- групи і при 1460 cm^{-1} – для $-\text{N}=\text{N}-$ зв'язку. Наявність у молекулі складнофірних груп доведена присутністю в спектрі смуг поглинання при 1296 і 1736 cm^{-1} .

Молекула ДЕПАЗК містить у своїй структурі $-\text{N}=\text{N}-$ групу і вільні кінцеві епоксидні групи. Це дозволяє використовувати її ініціатором радикальних реакцій, у цьому випадку процесу співолігомеризації ненасичених продуктів фракції С₉ в температурному інтервалі 343...363 К [2, 5]. Присутність епоксидних груп у структурі ДЕПАЗК дасть змогу отримувати на його основі НПС з епоксидними групами.

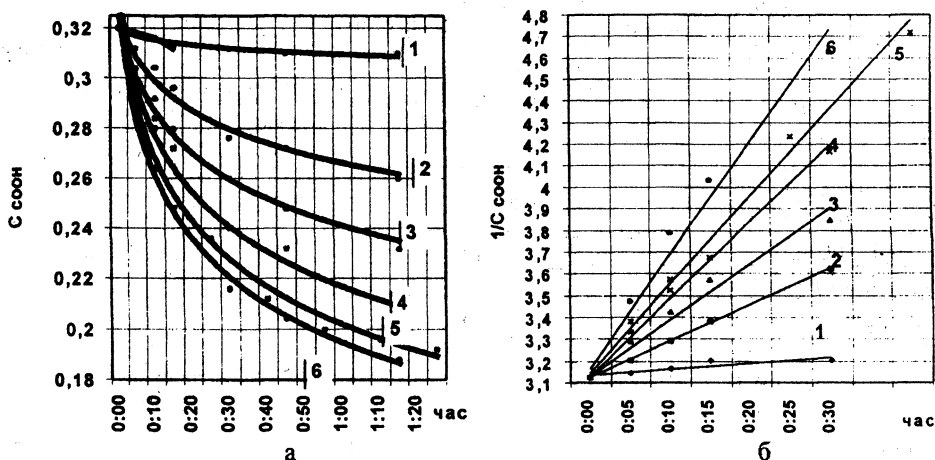


Рис. 1. Залежність зміни концентрації карбоксильних груп (а) і кінетичні анаморфози (б) реакції дигліциділового ефіру 4,4'-дигідрокси-2,2-дифенілпропану з 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислотою при 323 К в середовищі ізопропанолу і кількості БТЕХ 5,0 (1), 12,5 (2), 20,0 (3), 27,5 (4), 30,0 (5) і 35,0 (6) % мольн. на вихідну кислоту.

Ініційовану полімеризацію фракції C_9 вивчали в скляних ампулах. Для цього попередньо продукт інертним газом ампулу вміщали фракцію C_9 і ДЕПАЗК у вигляді 50 %-го ацетонового розчину, запаювали і завантажували в термостат. Після закінчення процесу співолігомеризації ненасичених продуктів реакційну масу охолоджували, висаджували НПС петролейним ефіром та висушували при 333 К і залишковому тиску 133...266 Па.

Вплив кількості ініціатора в реакційній суміші на вихід, молекулярну масу, функціональність та ненасиченість НПС з епоксидними групами зображений на рис. 3-6.

З рис. 3 і 4 видно, що збільшення вмісту ДЕПАЗК у вихідній реакційній суміші призводить до зростання епоксидного числа та зменшення молекулярної маси синтезованих НПС. Це можна пояснити, виходячи із міркувань, що під час збільшення кількості ДЕПАЗК зростає концентрація гліцидних радикалів у реакційній суміші.

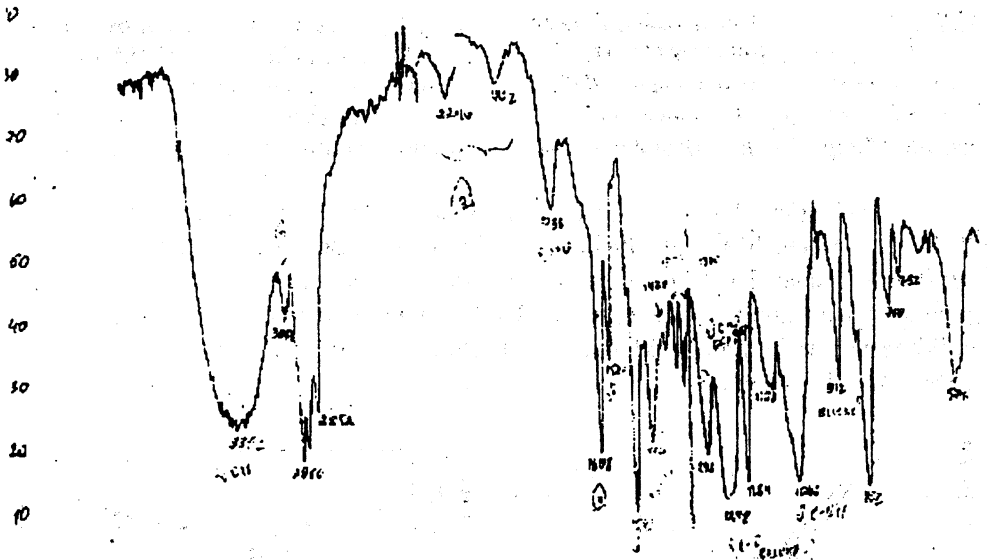


Рис. 2. ІЧ-спектр ДЕПАЗК.

Рекомбінація таких радикалів спричиняє появу продуктів з невисокою молекулярною масою та високою функціональністю, бромне число також при цьому зменшується (рис. 5) внаслідок збільшення ймовірності полімеризації за ненасиченими зв'язками. Вихід НПС збільшується із зростанням концентрації ДЕПАЗК (рис. 6), але після досягнення вмісту ініціатора 7,5 % мас. зростання виходу порівняно з приростом концентрації азосполуки починає зменшуватися.

Порівнюючи НПС, отримані співолігомеризацією фракції C_9 піроконденсату піролізу бензину та дизельного палива, бачимо, що вищеописані закономірності є справедливими для обох фракцій. Однак більший вміст ненасичених продуктів у фракції C_9 піролізу дизельного палива призводить до зростання виходу та молекулярної маси смол, порівняно з продуктами, отриманими на основі бензинових фракцій (рис. 3, 6).

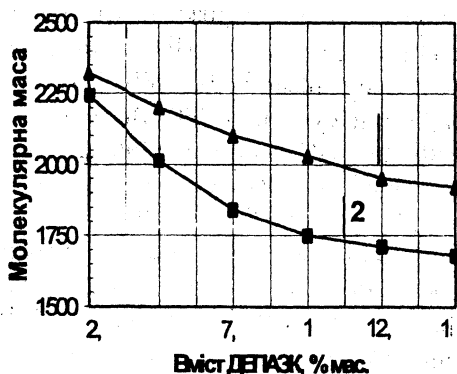


Рис. 3. Залежність молекулярної маси НПС від кількості ДЕПАЗК, синтезованих на основі фракції C_6 піролізу бензину (1) та дизельного палива (2) при 353 К впродовж 50 год.

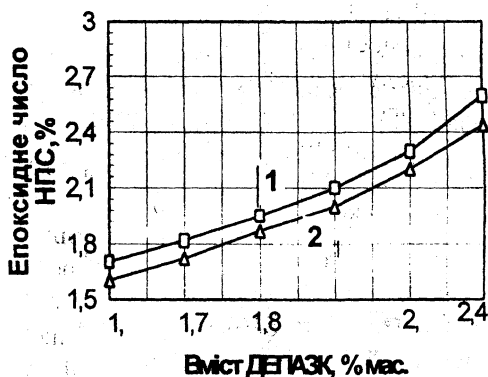


Рис. 4. Залежність епоксидного числа НПС від кількості ДЕПАЗК, синтезованих на основі фракції C_6 піролізу бензину (1) та дизельного палива (2) при 353 К впродовж 50 год.

Вивчаючи вплив температури було встановлено, що її збільшення призводить до наслідків, аналогічних, як і під час підвищення вмісту ініціатора в реакційній масі. Це пояснюється тим, що під час підвищення температури прискорюється процес розкладу ДЕПАЗК, внаслідок чого після підвищення концентрації гліцидних радикалів у реакційному середовищі молекулярна маса отриманих НПС зменшується.

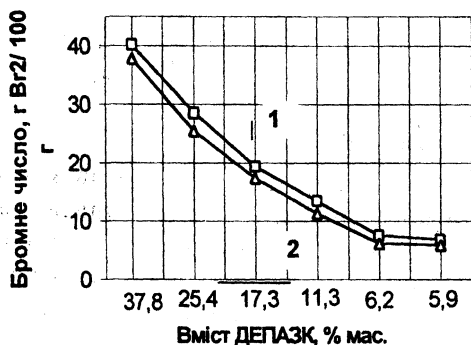


Рис. 5. Залежність бромного числа НПС від кількості ДЕПАЗК, синтезованих на основі фракції C_6 піролізу бензину (1) та дизельного палива (2) при 353 К впродовж 50 год.

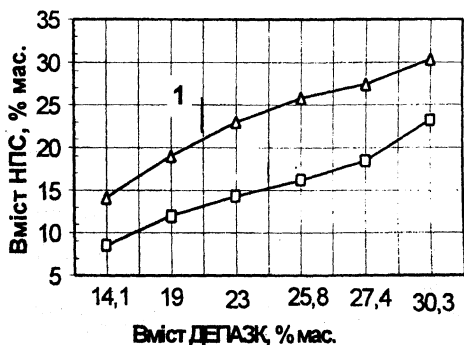


Рис. 6. Залежність виходу НПС від кількості ДЕПАЗК, синтезованих на основі фракції C_6 піролізу бензину (1) та дизельного палива (2) при 353 К впродовж 50 год.

При збільшенні часу співолігомеризації вихід та молекулярна маса НПС зростає, а епоксидне число зменшується. Це відбувається тому, що з часом ініціатор витрачається і відбувається рекомбінація радикалів.

Характеристика синтезованих при 353 К впродовж 50 год. і кількості ДЕПАЗК 7,5 % мас. НПС наведена в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика НПС

НПС на основі фракцій піролізу	Вихід НПС, % мас.	Характеристики НПС		
		Mn	Е.ч., % мас.	Бр. число, г Br ₂ / 100 г
Бензину	10,2	1800	2,2	19,4
Дизельного палива	16,4	2150	2,1	18,2

Синтезовані НПС – це тверді порошки темно-коричневого кольору, розчинні в ацетоні, бензолі, хлороформі та інших органічних розчинниках. Вони суміщаються з діановими епоксидними смолами і їх можна застосовувати як добавки до полімерних композиційних матеріалів.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999. 2. Братичак М.М., Чайківський О.В., Гуменецький В.В. Синтез на основі фракцій C₈-C₉ нафтополімерних смол з карбоксильними групами. // Доп. НАН України. 1997. N 7. С. 144-146. 3. Michael Bratychak, Zbigniew Brzozowski, Oleg Grynychyn. Wykorzystanie odpadów pirolizy węglowodorów do otrzymania żywic epoksydowych. // Chemie i inżynieria ekologiczna. 1996. T. 36. Nr 6. S. 743-747. 4. Братичак М.М., Чайківський О.В., Топільницький П.І. Використання рідких продуктів піролізу вуглеводневої сировини для одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами. // Нафтова і газова промисловість. 1998. N 5. С. 63-64. 5. Самір Альмаурі, Гринишин О.Б., Братичак М.М. Одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами та модифікація їх стиролом. // Укр. хім. журнал. 1998. T. 64. N 10. С. 63-64. 6. Michael Bratychak, Oleg Grynychyn, Lilia Bazylyak, Vratislav Duchacek. Epoxidized Petroleum Polymeric Resins Synthesis and Polyblends Compounding. // Plasty a kaučuk. 1999. Vol. 36. N 1. P. 6-9.

УДК 620.197.6: 678.043

ВПЛИВ ПЛАСТИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИНАФТОПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ

© Михайлина ПОХМУРСЬКА¹, Тарас ГУМЕНЕЦЬКИЙ², Іван ЗІНЬ²,
Левко БЛІЙ²

¹ Державний університет "Львівська політехніка", кафедра органічної хімії

² Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів

Досліджено вплив пластифікаторів на антикорозійні властивості полімерних покриттів на основі епоксидіанової та функціональних нафтополімерних смол. Встановлено, що найвищою водо- та хімічностійкістю, стабільністю адгезійного зв'язку в корозійноактивних середовищах характеризуються покриття, пластифіковані бутадієн-нітрильним каучуком, який добре суміщається з іншими складовими та, завдяки наявності в своїй