

ОДЕРЖАННЯ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ

Дарія Кічура, Богдан Дзіняк

Національний університет ²Львівська політехніка²,

Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра технології органічних продуктів,

79013 Україна, м. Львів, вул. С.Бандери, 12

dariia.b.kichura@lpnu.ua

В сучасних умовах розвитку хімічної промисловості проблема утилізації побічних продуктів виробничих процесів шляхом перетворення їх у нові синтетичні продукти набуває дедалі більшого значення. Серед побічних продуктів нафтохімії особливе місце посідають рідкі продукти піролізу вуглеводневої сировини (РПП), що є побічними продуктами етиленових виробництв. Їх утилізація є актуальною проблемою, що має велике економічне та екологічне значення. Найбільш раціональним способом утилізації фракцій рідких продуктів піролізу – коолігомеризація ненасичених компонентів, що входять у їх склад, з метою одержання коолігомерів, які мають широкий спектр застосувань. Існуючі технології синтезу коолігомерів мають ряд суттєвих недоліків, і розробка нової технології, яка була б їх позбавлена, є важливим і актуальним завданням.

Доступність та порівняно невисока вартість вуглеводневих олігомерів, відомих як нафто полімерні смоли (НПС), обумовлена крупнотонажністю відходів процесів вторинної переробки нафтопродуктів, на більшості нафтопереробних та нафтохімічних виробництв. На основі цих відходів методами полімеризації з ненасичених вуглеводнів, які містяться у сировині, одержують НПС. У промисловості для виробництва НПС використовують як йонну (каталітичну), так і радикальну (термічну та ініційовану) олігомеризацію [1, 2]. Недоліком одержаних НПС є те, що вони не містять ніяких функціональних груп, крім ненасичених подвійних зв'язків, що обмежує їх подальше застосування у різних галузях народного господарства. Відтак для урізноманітнення їх асортименту вдаються до хімічної модифікації їх різними модифікуючими домішками, природнього та синтетичного походження. Отримані функціоналі звані вуглеводневі олігомери мають кращі фізико-механічні й фізико-хімічні характеристики. Такі олігомери одержують модифікацією вихідної сировини, змішуючи олігомеризаційну основу з іншими вуглеводневими компонентами або обробляючи сировину хімічними агентами, а також безпосередньо модифікацією готових вуглеводневих олігомерів, а саме НПС, різними хімічними реагентами. НПС термопластичні, гідрофобні, мають високу тривкість у воді, водних розчинах кислот, лугів та солей. Хімічна будова, степінь полімеризації та інші властивості модифікаторів суттєво впливають на фазовий склад лакових розчинів, що відображається на кінцевому стані внутрішньої структури покриття та в значній мірі визначає її рівноважність і гетерогенність [1].

Впродовж останнього десятиріччя проблемі синтезу НПС олігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій РПП присвячено ряд робіт. Проте переважаюча більшість з них спрямована на використання пероксидних, азоініціаторів, кремнійорганічних ініціаторів та ініціаторів з вмістом пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 [3]. Застосування процесу ініційованої олігомеризації дозволяє отримати функційні НПС, які, крім подвійних зв'язків, містять реакційноздатні (карбоксільні, гідроксільні, пероксидні, епоксидні) групи. Недоліками вказаного процесу є: складність технології, використання достатньо дорогих ініціаторів, їх пожежо- та вибухонебезпечність, а також значна тривалість процесу (10 ... 50 год.)

Технологія процесу термічної олігомеризації фракцій РПП дозволяє одержувати світлі НПС, що якнайкраще відповідають вимогам лакофарбової та гумової промисловості. Проте вихід смол – до 50,0 % мас., основний недолік процесу – необхідність використання високих температур (478 ... 558 K) і тиску (0,8 – 1,1 МПа). Технології синтезу НПС каталітичною олігомеризацією мономерів фракції С₉ РПП також мають позитивні й негативні сторони. До перших слід віднести відносно м'які умови проведення процесу, та незначну його тривалість до 3 год. В цей час як до недоліків агресивні за своєю природою кислотні каталізатори, деякі з них досить дорогі, додаткову стадію вилучення каталізатора з цільового продукту, що у свою чергу збільшує кількість побічних продуктів виробництва. Одержані смоли знаходять застосування як компоненти алкідних лаків або як пом'якшувачі при регенерації гуми термомеханічним методом [4 – 8].

У робота проводились дослідження процесу хімічної модифікації готових НПС різними за своєю природою модифікаторами. З літературних джерел відомо, що ненасичені монокарбонові кислоти широко використовуються для процесів хімічної модифікації олігомерів, що містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, для покращення їх фізико-хімічних характеристик. Робота є продовженням низки експериментальних досліджень, що мають за мету суттєво покращити фізико-хімічні характеристики НПС використовуючи реакційноздатні та сумісні зі смолами модифікатори. Як об'єкт досліджень використовували НПС, отриману шляхом ініційованої олігомеризації фракції С₉ піролізу дизельного палива [9]. Для вивчення впливу природи модифікуючої домішки застосували: малеїновий ангідрид (МА), диалілфталат (ДАФ), кротонову (КК) і акрилову кислоти (АК).

Покращення фізико-хімічних показників МНПС може бути досягнуто шляхом хімічної модифікації, яка завдяки варіюванню стану вихідної сировини та умов самого процесу дозволяє одержувати достатньо широкий асортимент таких продуктів, з метою задоволення потреб різних галузей народного господарства. Процес модифікації готових смол проводили використовуючи різні кількості модифікуючої домішки (5 ... 20 % мас.), при різних температурах 433...473 K, протягом 6 годин. Модифікацію НПС досліджували з використанням 5...20 % мас. кислоти (тривалість процесу – 2...6 год). Реакцію проводили у чотиригорлій колбі зі зворотнім холодильником, мішалкою, термометром та барботером для інертного газу (аргон). Встановлено (див. табл.), що збільшення концентрації модифікатора сприяє збільшенню числа омилення та кислотного числа. Функціональні числа зростають по мірі збільшення концентрації модифікатора від 5 до 15 % мас., відтак подальше зростання кількості модифікуючої домішки не супроводжується таким ж зростанням функціональних груп. Число омилення – важливий показник, що характеризує здатність олігомери покращувати адгезійні властивості, а, отже, і застосовувати його для одержання стійких захисних проклеюючих покриттів. У значній мірі число омилення визначається концентрацією ангідриду (МА) чи естеру (ДАФ). Спостерігаємо пряmlinійну залежність значення числа омилення смоли від концентрації модифікуючої домішки в усьому досліджуваному інтервалі температур 433 ... 473 K. Підвищення температури процесу хімічної модифікації також сприяє зростанню числа омилення НПС, але, якщо при підвищенні температури від 433 до 453 K зростання числа омилення смоли складає 5...10 мг КОН/г, подальше підвищенні температури до 473 K числа омилення НПС зростає – на 1...3 мг КОН/г. Колірність функціональних НПС, найкраща при використанні АК та МА. Ненасиченість або бромне число функціональних НПС, зменшується відповідно до вмісту модифікуючої домішки в реакційній масі, що говорить про взаємодію саме за цими зв'язками, й знаходиться в однаковому числовому інтервалі для всіх модифікаторів.

**Залежність фізико-хімічних характеристик функціональних НПС
від природи модифікуючої домішки (T = 453 К)**

№ п.п.	Найменування показників	5 % мас.	10 % мас.	15 % мас.	20 % мас.
малеїновий ангідрид					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	28	21	15	11
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30-40	30-40	40-50	40
3.	Кислотне число, мг КОН/г	2	4	5	6
4.	Число омилення, мг КОН/г	53	97	145	193
диалілфталат					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	21	19	17	11
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	40	40-50	50	50
3.	Кислотне число, мг КОН/г	1,75	3,35	4,8	5,9
4.	Число омилення, мг КОН/г	55	107	160	195
котонова кислота					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	27	25	21	19
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30	30-40	40	40-50
3.	Кислотне число, мг КОН/г	41	69	119	135
акрилова кислота					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	25	22	16	15
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30	20-30	20	20
3.	Кислотне число, мг КОН/г	45	83	129	165

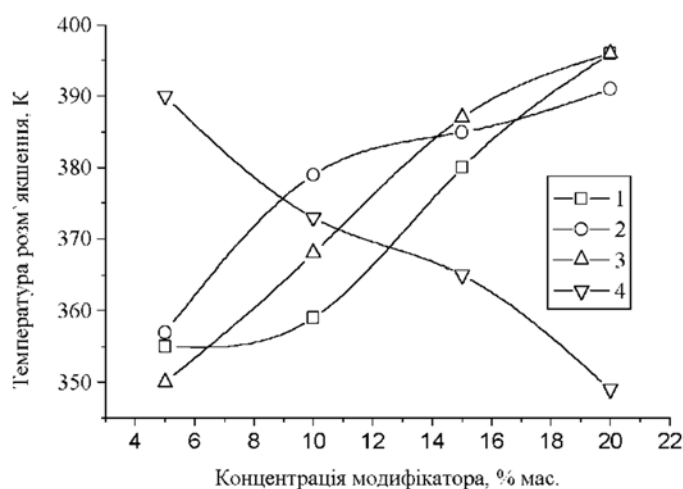


Рис. 1. Вплив природи модифікуючої домішки на температуру розм'якшення функціональної НПС: 1 - МА, 2 - ДАФ, 3 - КК, 4 - АК.

Введення у структуру НПС реакційноздатних функціональних COO- і COOH-груп покращує їх властивості, а отже і суттєво розширює використання одержаних смол. Такі функціональні НПС мають підвищену у порівнянні зі звичайною смолою температуру розм'якшення. Як видно з рис. 1 зі зростанням концентрації модифікатора температура розм'якшення також зростає, аномалія спостерігається лише при використанні АК. Температура розм'якшення залежить від багатьох характеристик полімеру, основною з яких є хімічний склад та його структура. Ця температура зменшується зі збільшенням концентрації модифікатора. Збільшення молекулярної маси вуглеводневого олігомеру спостерігається при використанні всіх типів модифікаторів (рис. 2.).

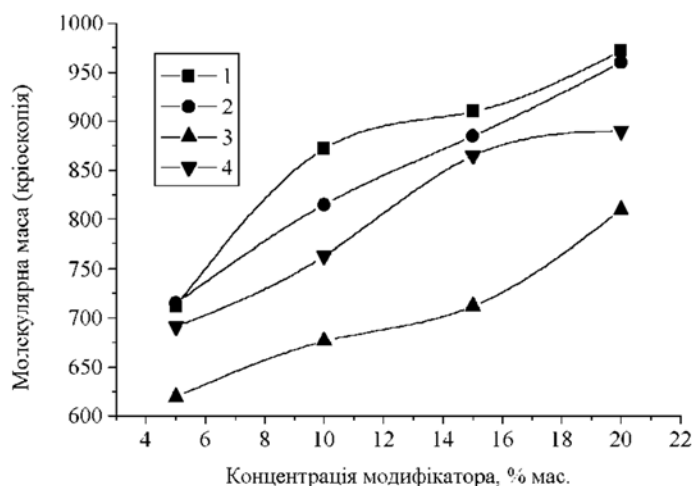


Рис. 2. Залежність молекулярної маси від природи модифікуючої домішки функціональних НПС: 1 - МА, 2 - ДАФ, 3 - КК, 4 - АК.

На основі проведених досліджень визначені оптимальні умови синтезу модифікованих НПС. Встановлено, що введення у структуру НПС ангідридних та карбоксильних ланок покращує такі характеристики смоли як: адгезія, водорозчинність, температуру розм'якшення, атмосферостійкість. Визначено залежність фізико-хімічних характеристик модифікованих НПС від температури процесу, а також природи і концентрації модифікатора.

Література

- [1] Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: "Химия", 1999.
- [2] Д. О. Кондрашев Развитие отечественных технологий нефтепереработки в условиях глобальной конкуренции с мировыми лидерами Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 11. С. 5 – 11.
- [3] М. М. Братичак, О. Б. Гринишин, Ю. В. Присяжний, А. П. Пушак. Нафтополімерні смоли із функційними групами. Синтез, властивості, застосування. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016.
- [4] Федорова О. Ю., Бокова Е. В., Волгина Т. Н., Мананкова А. А. Окислительная модификация дициклопентадиенсодержащих нефтеполимерных смол. Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 756 – 759.
- [5] Kukurina O.S., Slavgorodskaya O.I., Ustimenko Y.P. liquid phase petroleum resin oxidation by systems based on hydrogen peroxide Advanced Materials Research. 2014. Т. 1040. С. 323-326.
- [6] Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен В. Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол. Успехи современного естествознания. 2015. № 1-7. С. 1130-1133.
- [7] Wang G.Q., Zhang W.X., Liang J.C., Chen G.Y., Wei Z.Y., Zhang L. Preparation of C₅ petroleum resins using Et₃NHCl - AlCl₃ as catalyst Asian Journal of Chemistry. 2013. Т. 25. № 5. С. 2829 – 2832.
- [8] Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Дубова М.М., Бондалетов О.В., Кошеварова А.Н. Сополимеризация циклопентадиеновой фракции с эфирами акриловой кислоты под действием каталитической системы TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2013. № 5 (99). С. 39 – 42.
- [9] Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук : 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу; Національний університет «Львівська політехніка». – Львів, 2013. – 42 с.

Ключові слова: рідкі продукти піролізу, нафтополімерна смола, модифікатор, коолігомеризація, вуглеводневий олігомер.