

детонаційної стійкості моторних палив // Вісті Академії інженерних наук України. – 2002. – №3(16). – С. 79–82. 3. Лудин А.М., Рєутський В.В. Використання сивушних масел для синтезу простих ефірів // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ. – 2003. – №2. – С. 180–184.

УДК 678.747

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

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІНДИВІДУАЛЬНИХ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., 2007

Досліджено процес полімеризації і кополімеризації основних смолоутворювальних компонентів фракції C₉ – стиrolу та дициклопентадієну (ДЦПД). Встановлено константи кополімеризації та показано, що в складі одержаного кополімеру переважає стиrol.

The article is dedicated to the investigation the process of polymerization and copolymerization the fundamental principal components in C₉ fraction – styrene and dicyclopentadien. The copolymerization constants of process have been established. The styrene prevails in constitution obtained copolymer has been showed.

Постановка проблеми. Нафтополімерні смоли (НПС) – коолігомери ненасичених сполук аліфатичного чи ароматичного ряду, які містяться у фракції C₉ (t_к = 423 – 463 K), побічному продукті процесів піролізу вуглеводневої сировини. Як правило, у фракції C₉ міститься до 60,0 % мас. реакційноздатних ненасичених вуглеводнів, з яких 30 – 40 % мас. становлять стиrol та дициклопентадієн (ДЦПД) [1]. Оскільки вони є основними смолоутворювальними компонентами фракції C₉, доцільно дослідити їх кополімеризацію у присутності ініціаторів, які використовуються для одержання НПС.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі [2] наведено результати процесу одержання НПС радикальною коолігомеризацією реакційноздатних вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива у присутності кремнійорганічного пероксиду (КОП) та показано, що одержані НПС за своєю структурою є стиrol-дициклопентадієн-вінілтолуольним коолігомером.

Мета роботи. Дослідити кінетичні закономірності кополімеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ (стиrolу і ДЦПД) та визначити константи їх кополімеризації.

Експериментальна частина

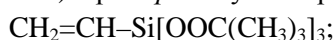
Сировина:

Стиrol – стабілізований, марки “ч.”, вміст основної речовини не менше 99,0 % мас., відповідає вимогам ТУ 6-09-3999.

ДЦПД – стабілізований, марки „ч”; вміст основної речовини не менше 92,8 % мас.

Ініціатори коолігомеризації:

кремнійорганічний пероксид (КОП): три-трет-бутилпероксидвінілсилан:



ди-трет-бутил пероксид (ДТБП) (використовується у промисловості для виробництва НПС):



Видалення вологи та стабілізатора зі стиrolу та ДЦПД здійснювали безпосередньо перед використанням.

Полімеризацію стиролу і ДЦПД та їх кополімеризацію у присутності ініціатора, визначення констант кополімеризації здійснювали в розчині толуолу згідно з стандартними методиками [3 – 5].

Обговорення результатів. Полімеризацію індивідуальних ненасичених вуглеводнів здійснювали аналогічно до коолігомеризації самої фракції C_9 в розчині толуолу (об'ємне співвідношення ненасичений вуглеводень : толуол = 1 : 1) у присутності КОП. Умови проведення реакції відповідають оптимальним умовам, встановленим у роботі [2]: концентрація ініціатора 0,074 моль/л, температура 473 K, тривалість 6 год. Результати проведених досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати ініційованої полімеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9

Ненасичені вуглеводні	Тривалість полімеризації, год	Конверсія, %	Вихід полімеру, %	Молекулярна маса полімеру
Стирол	2	77,0	76,0	10100
	4	86,0	85,2	10300
	6	95,5	95,0	10380
ДЦПД	2	74,0	73,2	740
	4	87,0	86,0	770
	6	96,0	95,3	790

Як видно з одержаних значень конверсії та виходу (див. табл. 1), у вибраних умовах стирол та ДЦПД полімеризуються практично повністю з утворенням твердих продуктів. Для стиролу найбільша швидкість полімеризації спостерігається у перші дві години реакції (конверсія 77,0 %). При продовженні полімеризації до 4, а відтак до 6 год конверсія в обох випадках зростає на 9,0 %. Аналогічні залежності спостерігаються і для ДЦПД. За тривалості полімеризації 6 год стирол та ДЦПД полімеризуються практично повністю (конверсія 95,5 і 96,0 %, відповідно) з утворенням твердих продуктів з молекулярною масою відповідно 10380 та 790.

Для дослідження процесу кополімеризації готували модельні суміші свіжоперегнаних стиролу, ДЦПД та толуолу з об'ємним співвідношенням (стирол + ДЦПД) : толуол = 1 : 1. При цьому, мольне співвідношення стирол : ДЦПД вибирали таким: 4 : 1, 1 : 1, 1 : 4. До приготованих сумішей додавали ініціатор ДТБП в кількості 0,074 моль/л (на сировину) і поміщали їх у металеві гільзи. Кополімеризацію здійснювали за температури 473 K до глибини перетворення 5 – 10 %, яку визначали за зміною в'язкості реакційної суміші. Після чого одержаний полімеризат піддавали дистиляції. Визначали глибину перетворення ненасичених вуглеводнів та склад кополімеру. Склад отриманих кополімерів визначали на основі хроматографічних досліджень вихідних сумішей та дистилятів. Результати досліджень наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Результати кополімеризації стиролу і ДЦПД у присутності ініціатора ДТБП

Співвідношення стирол : ДЦПД	В'язкість		Глибина перетворення А, %	Склад кополімеру, %		Молекулярна маса кополімеру
	$\eta_{\text{поч.}}$	$\eta_{\text{кін.}}$		стирол	ДЦПД	
4 : 1	1,0147	1,0526	10,9	82,5	17,5	1710
1 : 1	1,0289	1,0508	10,6	54,1	45,9	1225
1 : 4	1,0232	1,0361	7,1	29,8	70,2	1035

Константи кополімеризації стиролу та ДЦПД визначали за методом Майо-Льюїса [4, 5]. Знаючи склад кополімерів (m_1 і m_2) та склад вуглеводнів, взятих для проведення реакції (M_1 і M_2), обчислювали константи кополімеризації r_1 і r_2 за рівняннями

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \left[\frac{[m_2]}{[m_1]} * \left(1 + \frac{M_1}{M_2} * r_1 \right) - 1 \right].$$

На основі дослідів, проведених при різних співвідношеннях вихідних компонентів (M_1 і M_2) та відповідного складу кополімерів (m_1 і m_2), одержаних після кополімеризації, будують прямі залежності r_2 від r_1 для кожного співвідношення M_1 і M_2 , задаючись значеннями $r_1 = 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5$. Точка перетину прямих дає значення r_1 і r_2 . Значення r_2 наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Залежність r_2 від r_1

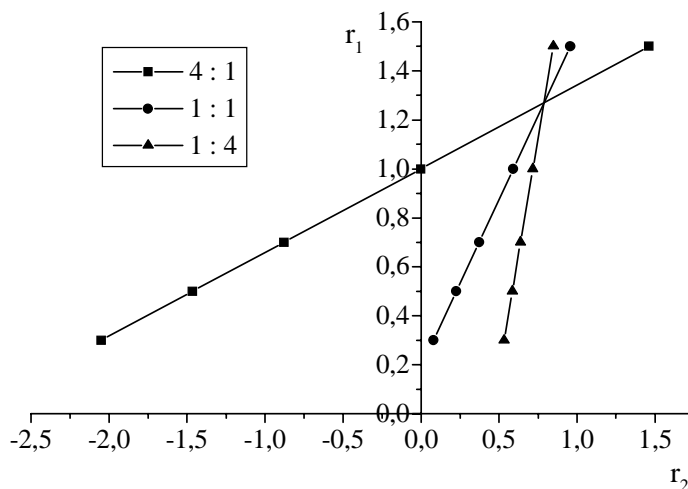
r_1	r_2		
	Стирол : ДЦПД		
	4 : 1	1 : 1	1 : 4
0,3	-2,050	0,079	0,533
0,5	-1,465	0,225	0,586
0,7	-0,879	0,371	0,638
1,0	-0,002	0,591	0,717
1,5	1,461	0,957	0,849

Залежність r_2 від r_1 зображено графічно на рисунку.

Координати точки перетину ліній на рисунку відповідають константам кополімеризації r_1 і r_2 :

$$r_1 = 1,28,$$

$$r_2 = 0,8.$$



Графічний метод визначення констант кополімеризації за методом Майо-Льюїса

Оскільки $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$, це означає, що стирол характеризується вищою активністю порівняно з ДЦПД, тому одержаний кополімер буде збагачений ланками стиролу.

Висновки. Внаслідок проведених досліджень встановлено, що стирол та ДЦПД в оптимальних умовах полімеризації під час використання КОП полімеризуються практично повністю; встановлено кінетичні закономірності та розраховано константи кополімеризації стиролу і ДЦПД; показано, що у складі одержаного кополімеру переважають ланки стиролу.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Магорівська Г.Я., Дзіняк Б. О. Синтез нафтополімерних смол з використанням ненасиченого кремнійорганічного трипероксиду // Вопросы химии и химической

технологии – 2002. – № 3. – С. 87 – 91. 3. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 278 с. 2. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанова В. А. – М.: Химия, 1985. – 224 с. 4. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с. 5. Практикум по химии и физике полимеров / Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф. / Под ред. Куренкова В.Ф. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

УДК 66.095.132 : 66.097

С.Р. Мельник, Ю.Р. Мельник, Н.Я. Качмар-Кос, В.В. Реутський, З.Г. Піх
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ПЕРФТОРОВАНИХ ОКСАСУЛЬФОКИСЛОТ

© Мельник С.Р., Мельник Ю.Р., Качмар-Кос Н.Я., Реутський В.В., Піх З.Г., 2007

Вивчено вплив природи і концентрації солей перфторованих оксасульфокислот на процес естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот C_4 – C_6 ізоаміловим спиртом у присутності катіоніту КУ–2–8. Встановлено, що застосування добавок сприяє збільшенню інтенсивності перетворення реагентів.

Influence of nature and concentration of salts of perfluoric sulphoacids on the process of esterification of aliphatic dicarboxylic acids C_4 – C_6 by isoamyl alcohol in the presence КУ–2–8 cationic exchanger catalyst has been studied. It is set, that the use of additions corresponds to increase of the reagents transformation rate.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Підвищення активності гетерогенних каталізаторів естерифікації є актуальною науково-практичною проблемою. Для її вирішення досліджено вплив солей перфторованих оксасульфокислот на закономірності одержання діізоамілових естерів нижчих дикарбонових кислот (C_4 – C_6) і адипінової кислоти у присутності катіоніту КУ–2–8.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як гомогенні каталізатори реакції естерифікації карбонових кислот спиртами застосовують мінеральні та органічні кислоти, як гетерогенні – катіоніти, цеоліти, амфотерні речовини, зокрема гідроксид алюмінію, сполуки титану, цирконію, а також тверді суперкислоти [1–6]. Перевагою використання гомогенних каталізаторів є висока швидкість процесу, а недоліком – можливість утворення побічних продуктів – етерів, ненасичених вуглеводнів. Застосування гетерогенних каталізаторів дозволяє зменшити частку побічних перетворень сировини, спростити процес на стадії виділення естерів, однак істотно знижує швидкість естерифікації [1]. Недоліками цих каталізаторів є необхідність застосування великого надлишку спирту порівняно з каталізаторами кислотного типу і проведення реакції при підвищеній температурі (180–200°C замість 130–140°C). Це збільшує енергетичні витрати і зменшує продуктивність стадії естерифікації [1].

Метою роботи було визначити вплив природи і концентрації солей перфторованих оксасульфокислот на процес естерифікації аліфатичних дикарбонових кислот C_4 – C_6 ізоаміловим спиртом у присутності катіоніту КУ–2–8.

Об'єктами досліджень були ізоаміловий спирт, адипінова кислота, нижчі дикарбонові кислоти (НДК) марки А, катіоніт марки КУ–2–8 і солі перфторованих оксасульфокислот:

- оксан – $CF_3CF_2OCF_2SO_3K$;
- хромоксан (ХО) – $CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2SO_3K$;
- амонійоксан (АО) – $CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2SO_3NH_4$.

Значення ПСОС катіоніту КУ–2–8 становило $2,70 \pm 0,09$ ммоль $H^+/г$; його використовували для розрахунку витрати катіоніту і умовної концентрації (у моль/л) іонів гідрогену каталізатора в одиниці об'єму рідких компонентів реакційної суміші.