

І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка, З.Г. Піх, Т.В. Чайківський
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ У ПРИСУТНОСТІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₅ ТА СКИПІДАРУ, МОДИФІКОВАНИХ ДИАЛІЛФТАЛАТОМ

© Никулишин І.Є., Рипка Г.М., Піх З.Г., Чайківський Т.В., 2004

Досліджено хімічну модифікацію нафтополімерних смол диалілфталатом. Нафтополімерні смоли одержані каталітичною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C₅ та скипідару в присутності каталітичного комплексу.

Process of chemical modification petroleum resins using diallylphtalate. The petroleum resins is obtain by method of catalytic cooligomerization of the unsaturated hydrocarbons are contained in C₅ fraction of pirolise hydrocarbons and in turpentine in the presence of catalitical complex.

Постановка проблеми. Модифікація нафтополімерних смол (НПС) здійснюється з метою:

- підвищення функційності смол, тобто вмісту в їх структурах різних за природою реакційних груп;
- зміни ненасиченості та молекулярної маси олігомерних продуктів;
- покращання якості та експлуатаційних характеристик НПС як плівкоутворювачів, а саме: температури розм'якшення, адгезії, твердості.

Одним з можливих методів синтезу модифікованих нафтополімерних смол (МНПС) є коолігомеризація ненасичених вуглеводнів вихідної сировини модифікуючими додатками. Як модифікуючі агенти використовують α -, β -ненасичені багатоосновні кислоти (малеїнову, фумарову, акрилову, метакрилову, кротонову) та (або) їх ангідриди.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Попередньо синтезовані каталітичною олігомеризацією смоли [1, 2] містять лише ненасичені подвійні зв'язки. З метою підвищення їх функційності вивчали можливість модифікації таких смол ненасиченими вуглеводнями, що містить скипідар та диалілфталатом.

Мета роботи – хімічна модифікація нафтополімерних смол, одержаних на основі каталітичної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₅ та терпенових вуглеводнів, присутніх у скипідарі, з метою покращання фізико-хімічних характеристик одержаних смол.

Скипідар – це складна суміш терпенових вуглеводнів C₁₀H₁₆, безбарвна летка рідина з притаманним сосновим запахом і таким складом, мас. %: α -пінен – 60–70; β -пінен – 6–8; Δ^3 – карен 10–18; дипентен, лимонен – 4–6; камфен, мірцен, терпінолен, інемол – 10–16. Скипідар добре розчинний в неполярних розчинниках, абсолютно – в етанолі, ацетоні.

Відомо, що α - і β -пінени легко полімеризуються з каталізаторами Циглера та Фріделя-Крафтса [3]. В промислових масштабах терпенові смоли одержують полімеризацією в середовищі аліфатичних або ароматичних розчинників. Реакцію ведуть у широкому діапазоні температур: від -30 до +40 °С.

Полімери терпенів та їх похідних є порівняно новими та цінними продуктами. Це сукупність олігомерних сполук зі ступенем полімеризації від 2 до 6, які одержують каталітичною полімеризацією як індивідуальних терпенів, так і їх сумішей. Вони мають низку цінних властивостей:

- добру розчинність в органічних розчинниках;
- сумісність з поліетиленом, каучуком, рослинними оліями;
- високу хімічну стійкість;
- рідкі та тверді полімери терпенів скипідару є добрими пом'якшувачами та пластифікаторами для невулканізованих каучуків;

З одержаних результатів випливає – доцільною є модифікація диалілфталатом коолігомеризату, одержаного на основі терпенових вуглеводнів та фракції C_5 (МНПС – II). При цьому синтезуються продукти з максимальною молекулярною масою (4275) та високим виходом (31,3 мас. %). На відміну від модифікації готових НПС (МНПС – III), таке ведення процесу, а також коолігомеризація ненасичених вуглеводнів сировини з модифікуючими додатками (МНПС – I) є простішим в технологічному плані методом. Для порівняння вказані характеристики смол, одержаних без використання диалілфталату (НПС – IV).

Ненасиченість (величина бромного числа) МНПС – II – найнижча (11,2 г Br_2 / 100 г). Це можна пояснити підвищенням ймовірності вступання в реакцію непрореагованих ненасичених сполук коолігомеризату, а також розкриттям подвійного зв'язку алільного фрагменту диалілфталату, про що свідчить велика молекулярна маса продукту МНПС – II при одночасній мінімальній його функційності (3,98 %).

Висновки. Зважаючи на вищезазначене, *оптимальними умовами модифікації є:* температура 433 К; тривалість – 6 годин; диалілфталатом обробляють коолігомеризат, одержаний на основі скипідару та фракції C_5 ; концентрація ДАФ – 20 мас. %. Отримані смоли – тверді продукти брунатного кольору з температурою розм'якшення 362 К, молекулярною масою 4275, частково розчинні в ацетоні, розчинні в хлороформі, чотирихлористому вуглецеві, бензолі, діоксані тощо.

1. Никулишин І.Є., Будзан Б.І., Рипка Г.М. Синтез нафтополімерних смол співполімеризацією мономерів фракції C_5 і C_9 // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 1999. – № 374. – С. 109–111.
2. Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Піх З.Г. Каталітична олігомеризація олефінвмісних фракцій // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2002. – № 461. – С. 155–159. 3. Атаманчуков Г.Д., Головин А.И., Падерін В.Я. Производство продуктов из канифоли и скипидаров СРСР и за рубежом. Обор. – М., 1973. – 36 с. 4. Химическая переработка древесин: Меж вуз. сб. науч. тр. / ЛТА – Санкт-Петербург, 1991. – 92 с. 5. Киповский А.Я., Степанова Г.А., Выродов В.А. Полимеры терпенов на основе скипидара без пинена: Обз. Инф. / ВНИПИЭИлеспром. – М., 1989. – 50 с. 6. Дзіняк Б.О. Технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією фракції C_9 : Дис. ...канд. тех. наук. – Львів, 1995. – 175 с. – Машинопис. 7. Кічура Д.Б. Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Львів, 2002. – 20 с.

УДК 678.747

Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОДЕРЖАННЯ КООЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C_9

© Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2004

Описано одержання коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу з використанням суміші амінопероксидних ініціаторів. Вивчено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу олігомеризації.

The synthesis of cooligomers on the base of unsaturated hydrocarbon monomers of fraction C_9 fluid pirolizis products in the presence of mixture of aminoperoxide initiators have been described. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми. Різноманітні галузі промисловості України споживають значні кількості дорогих та дефіцитних продуктів природного походження. Одним із синтетичних замін-