

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, А.А. Троян, Е.П. Фитерер

Исследована полимеризация непредельных соединений некоторых фракций жидких продуктов пиролиза, выкипающих в температурном интервале 130-190 °С, с использованием каталитической системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$, а также модификация полученных нефтеполимерных смол озono-кислородной смесью.

Нефтеполимерные смолы (НПС) являются синтетическими углеводородными олигомерами, полученными из побочных продуктов нефтепереработки, содержащих непредельные углеводороды. НПС широко используются в качестве заменителей окисленных растительных масел и природных смол. Чаще всего исходным сырьём для получения НПС являются жидкие продукты пиролиза (ЖПП), которые представляют собой смесь ненасыщенных и насыщенных углеводородов от C_5 до C_{10} .

НПС могут быть получены методами термической, каталитической и инициированной полимеризации. Среди каталитических методов наиболее широко в практике синтеза НПС используются кислоты Льюиса, в частности хлорид алюминия ($AlCl_3$) и каталитические комплексы на его основе. Они имеют высокую активность и невысокую стоимость. Но сухой хлорид алюминия взаимодействует с влагой воздуха и легко гидролизуется, что снижает его каталитическую активность, кроме того, его трудно дозировать, а увеличение концентрации приводит к существенному ухудшению цвета [1].

Помимо кислот Льюиса в качестве катализаторов полимеризации ЖПП могут быть использованы ионно-координационные каталитические системы типа Циглера-Натта на основе четыреххлористого титана и алюминийорганических соединений [2-4], которые являются заведомо менее «жесткими» по сравнению с $AlCl_3$, и позволяют работать с диеновыми углеводородами. При использовании указанных каталитических систем полимеризация протекает в гомогенной среде, что позволяет точно контролировать параметры течения процесса и, соответственно, получать НПС более высокого качества.

Улучшение показателей качества и эксплуатационных характеристик НПС, а также устранение недостатков НПС (окисляемость, низкая адгезия) может быть достигнуто путем их модификации, которая осуществляется введением различных функциональных групп в структуру молекулы.

В настоящее время наиболее доступным методом модификации является карбоксилирование НПС, которое осуществляется взаимодействием смол с непредельными карбоновыми кислотами, их ангидридами и галогенангидридами [5, 6]. Возможно также прямое окисление НПС кислородом воздуха, перекисями и гидроперекисями [7]. Однако эти способы не являются достаточно селективными, требуют сложного технологического оформления, приводят к образованию сточных вод и, как правило, ухудшают цвет пленкообразующих материалов.

Одним из методов высокоэффективного введения кислородсодержащих функциональных групп в органическую молекулу по месту двойной связи является озонирование.

Этот метод привлекателен тем, что реакция протекает в мягких условиях с высоким выходом целевых продуктов (озонирование протекает с высокой скоростью в широком интервале температур (-120...+120 °С), не требует применения катализаторов и не сопровождается образованием побочных и токсичных продуктов (озон полностью расходуется на окисление, непрореагировавший озон улавливается и направляется вновь на окисление или распадается с образованием кислорода) [8]. Интерес к данному методу обусловлен и легкостью управления реакцией: в зависимости от природы растворителя и активной добавки целевыми продуктами озonoлиза являются α -гидропероксиды, озониды, димерные пероксиды, альдегиды, кетоны, кислоты, при дополнительной обработке продуктов озonoлиза легко получают спирты и амины [9, 10].

В настоящей работе представлены результаты исследования полимеризации непредельных компонентов некоторых технических фракций ЖПП в присутствии каталитической системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ и модификации полученных смол озonom.

Из множества различных видов ЖПП в качестве объекта исследования нами были выбраны два образца кубовых остатков колонны К-27 установки ЭП-300. Выбор объекта

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

связан с поиском новых сырьевых ресурсов для производства НПС и интересен тем, что вывод кубовых остатков из технологического цикла позволяет повысить качество, как товарных гидрированных ЖПП, реализуемых в виде пиробензина, так и качество тяжелой смолы пиролиза, используемой в качестве сырья для производства технического углерода.

Введение в структуру НПС полярных групп, возможно, приведет к увеличению адгезионных, когезионных свойств. Кроме того, появится возможность проведения дополнительных реакций с участием этих функциональных групп, что в дальнейшем приведет к существенному изменению свойств материалов на основе НПС.

Идентификацию исследуемых фракций проводили с использованием ИК, ПМР - спектроскопических методов и фракционной перегонки. Для первого образца максимум перегоняемых компонентов (70 %) приходится на температурный интервал 140-160°C, что позволяет отнести его к стирилинденовой фракции (СИФ). 65% второго образца перегоняется в интервале температур 165-195°C, что позволяет классифицировать его как дициклопентадиеновую фракцию (ДЦПДФ).

Сигналы в области 6,2-8,0 м.д. в ПМР-спектрах первого образца, соответствующие ароматическим протонам, в области 4,0-6,2 – протонам двойных связей, в области 2,0-3,6 – метильным и метиленовым протонам в α -положении к ароматическому кольцу и, наконец, 0,0-2,0 м.д., соответствующая алифатическим протонам, подтверждают классификацию этой фракции как стирол-инденовой (СИФ). Значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов представлены в таблице 1.

В ИК - спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1500 и 1600 см^{-1} , указывающие на присутствие ароматических групп. Наличие полос поглощения внеплоскостных деформационных колебаний в области 700-830 см^{-1} определяет характер замещения в ароматическом кольце С–Н-связей, в основном это заместители в 1,3-положении.

Для второго образца данные ПМР-спектра указывают на повышенное содержание олефиновых и алифатических протонов и более низкое содержание ароматических в сравнении с предыдущей СИФ. Значения нормализованных интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в ПМР-спектрах показывают, что исследуемая фрак-

ция содержит в среднем (7,6 %) ароматических протонов 6,2-8,0 м.д., (21,6 %) олефиновых протонов 4,0-6,2 м.д. и (70,8 %) алифатических протонов (0,0-3,6 м.д.). Наличие интенсивных сигналов олефиновых протонов в области химических сдвигов 4,0-6,2 м.д. предполагает наличие структур типа дициклопентадиеновых.

В ИК-спектрах ДЦПДФ полосы, соответствующие поглощениям аренов (1500 см^{-1}), имеют весьма низкую интенсивность, что говорит о незначительном содержании ароматических соединений в исследуемой фракции. Интенсивные полосы поглощения при 3040 см^{-1} и 1000-900 см^{-1} отвечают валентным внеплоскостным деформационным колебаниям связей С–Н - алкеновых структур, полосы при 1670 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям С=С - разветвленных олефинов, поглощение при 1650 см^{-1} , которое относится к валентным колебаниям кратных связей диенов указывают на то, что в исследуемой фракции присутствуют различные соединения с кратными С=С - связями, в том числе, циклические.

Таблица 1
Значение нормализованной интегральной интенсивности

Протон типа (δ , м.д.)	Значение нормализованной интегральной интенсивности, (%)	
	СИФ	ДЦПДФ
A (6,2-8,0)	31,1	7,6
B (4,0-6,2)	13,2	21,6
C (2,0-3,6)	33,2	37,8
D (1,5-2,0)	10,0	12,8
E (1,05-1,5)	9,1	18,1
F (0,5-1,05)	2,8	2,1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию непредельных соединений проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой, с использованием TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при мольных соотношениях компонентов в интервале от 1,0 : 0,1 до 1,0 : 3,0. В исходную фракцию последовательно дозировали при температуре 20 °С TiCl_4 , затем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Синтез вели при постоянной концентрации TiCl_4 , равной 2 %, и температуре 80 °С. Нейтрализацию реакционной массы проводили окисью пропиленом [11] до достижения рН = 7 водной вытяжки.

Модификацию 10 %-го раствора НПС в ксилоле проводили озono-кислородной смесью в стеклянном реакторе барботажного типа при температуре 5°С и различным времени

озонирования. Расход кислорода $38,5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, концентрация озона 2% об.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M80 в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

ЯМР ^1H -спектры записывали на спектрометре BS-467 «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан.

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе системы Паулик и Эрдеи фирмы MOM (Венгрия) в керамическом тигле при продувке гелием (200 мл/мин) при скорости нагрева $2,5 \text{ град/мин}$.

Значение бромного числа (БЧ) и содержание активного кислорода (АК) определяли с помощью стандартных методов титриметрического анализа [12, 13].

Молекулярную массу определяли методом криоскопии в растворе бензола [14], температуру размягчения определяли по методу кольца и шара (КиШ), цвет 50 %-го раствора определяли по иодометрической шкале (ИМШ) [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 показана зависимость выхода НПС, полученных при полимеризации СИФ (НПС_{СИФ}) и полимеризации ДЦПДФ (НПС_{ДЦПДФ}), от мольного соотношения компонентов каталитической системы. Максимальный выход смол достигается при мольном соотношении $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ равное 1:1 в случае полимеризации СИФ и соотношении 1:0,33 – для ДЦПДФ.

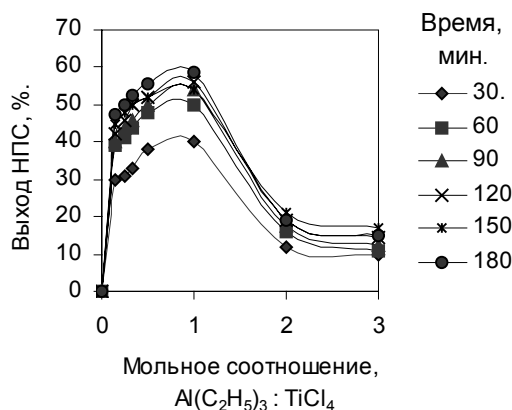


Рис. 1. Зависимость выхода НПС_{СИФ} от мольного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ и времени полимеризации

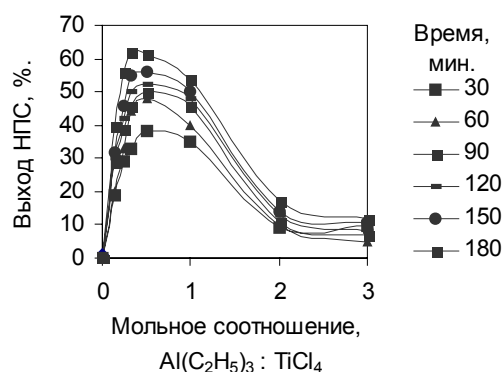


Рис. 2. Зависимость выхода НПС_{ДЦПДФ} от мольного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4$ и времени полимеризации

Полимеризация СИФ с использованием каталитической системы с соотношением компонентов 1:1 приводит к продуктам с наибольшей молекулярной массой, наименьшим бромным числом и более светлыми по сравнению с продуктами, полученными при использовании индивидуального TiCl_4 или каталитических систем с другими соотношениями используемых компонентов (таблица 2).

Таблица 2
Физико-химические свойства нефтеполимерных смол, при различных мольных соотношениях $\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, конц. $\text{TiCl}_4\text{--}2\%$

Соотношение компонентов катализатора	В Ч, г Br_2 /100 г	Мол. масса, у.е.	Цвет 50 % р-ра, по ИМШ
$\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$			
НПС_{СИФ}			
1,0 : 0,0	45	328	1500
1,0 : 0,3	43	340	200
1,0 : 1,0	38	460	80
1,0 : 2,0	59	290	120
$\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$			
НПС_{ДЦПДФ}			
1,0:0,0	69	197	1400
1,0:0,3	64	237	280
1,0:1,0	67	217	280
1,0:2,0	-	132	250

Зависимость температуры размягчения от мольных соотношений компонентов каталитической системы представлена на рис. 3, из которого видно, что варьированием мольных соотношений компонентов каталитической системы можно управлять таким важным техническим показателем, как температура размягчения. Максимальное значение достигнуто при мольном соотношении компонентов каталитической системы для СИФ 1 : 1, - 1,0 : 0,33 для ДЦПДФ соответственно.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Эти факты, вероятно, объясняются тем, что в случаях использования оптимальных для каждой фракции соотношений компонентов каталитического комплекса молекулярная масса образующегося олигомера достигает максимальной величины.

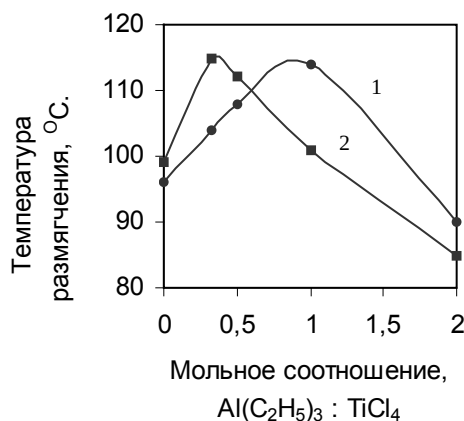


Рис. 3 Влияние мольного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - TiCl_4 на температуру размягчения 1 - НПСсиф; 2 - НПСдцпдф

Наиболее интересным фактом является не то, что при оптимальном соотношении компонентов каталитической системы для каждой из исследуемых фракций достигается максимальный выход, температура размягчения и молекулярная масса, а то, что значения оптимальных мольных соотношений компонентов каталитической системы существенно различаются. Эти различия, вероятно, определяются строением наиболее представительного для каждой фракции мономера и стереоспецифическими особенностями его взаимодействия с каталитическим комплексом.

В целях уточнения особенностей протекания процесса с участием каждой из исследуемых фракций были поставлены серии экспериментов с использованием TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в качестве индивидуальных каталитических агентов. Сравнивая результаты полимеризации с использованием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (рис. 1, 2) и данные таблицы 3 для чисто катионной полимеризации с использованием TiCl_4 , можно отметить, что применение каталитической системы строго определённого состава приводит к существенному увеличению выхода смолы.

Использование в качестве катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в концентрациях 2,5% и 3,75% (таблица 3) не привело к появлению значимых количеств полимера. Таким образом,

TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, используемые в качестве катализаторов полимеризации порознь, не позволяют получить удовлетворительные выходы продукта приемлемого качества, а их совместное использование с образованием новой каталитической системы приводит к неаддитивному суммарному эффекту, позволяющему получить больший выход смол.

Таблица 3
Зависимость выхода и свойств НПС от концентрации катализатора

Тип НПС	Конц. кат., %	Выход, %	Цвет 50 % р-ра по ИМШ	Темп. разм. по КиШ, °C	ВЧ, г Br_2 /100 г
1	TiCl_4				
	1,0	13,0	1400	87	63
	1,5	22,5	1400	94	48
	2,0	28,0	1500	96	45
	2,5	32,0	1500	114	39
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$				
	2,50	5,8	-	-	-
2	3,75	1,2	-	-	-
	TiCl_4				
	1,0	23,0	1400	89	91
	1,5	34,5	1400	91	58
	2,0	38,3	1400	99	69
	2,5	40,0	1500	116	48
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$				
	2,50	7,2	-	-	-
	3,75	4,9	-	-	-

1 - НПСсиф, 2 - НПСдцпдф

В настоящее время эти особенности трудно объяснить, требуются специальные расчеты. Однако тот факт, что при постоянной концентрации TiCl_4 в реакционной массе (2%) и различных соотношениях компонентов выход смолы, увеличивается в два раза, объясняется тем, что катализатором действительно является система $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а не кислота Льюиса TiCl_4 . И, если в случае полимеризации СИФ максимальный выход смол при эквимольном соотношении компонентов каталитической системы и снижение выхода при дальнейшем увеличении содержания триэтилалюминия в комплексе (рис. 1) можно объяснить восстановлением TiCl_4 в TiCl_3 , то в случае ДЦПДФ этим объяснением воспользоваться трудно.

Анализ цвета полученных НПС по ИМШ позволяет заключить, что использование каталитического комплекса приводит к получению более светлых продуктов по сравнению со смолами, полученными под действием кислот Льюиса AlCl_3 [1], TiCl_4 (таблица 3).

В качестве объекта модификации использовали НПС, полученные полимеризацией непредельных соединений дициклопентадиеновой (ДЦПДФ), стирол-инденовой (СИФ) фракций и фракции C_5 ЖПП в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$.

Свойства исходных НПС представлены в таблице 4.

Таблица 4
Физико-химические свойства исходных НПС

Свойства	1	2	3
Бромное число, г $Br_2/100г$	57,0	97,4	64,0
Температура размягчения по КиШ, °C	74	70	74,5
Молекулярная масса, у. е.	680	280	735
Цвет 50 %-го раствора, по ИМШ	280	280	>1400
Адгезия, балл	4	4	3
Эластичность, мм	40	40	40

1 - НПС_{СИФ}, 2 - НПС_{ДЦПДФ}, 3 - НПС_{С₅}

Для исследования состава исходных смол, т.е. характера и сочетания предельных, непредельных и ароматических соединений, использовали методы ИК- и ПМР - спектроскопии.

В ПМР-спектрах НПС выделяли протоны шести типов со следующими значениями химического сдвига δ (м.д.) [16]. Значение нормализованной интегральной интенсивности протонов представлены в таблице 5.

Таблица 5
Значение нормализованной интегральной интенсивности

Протон типа (δ , м.д.)	Значение нормализованной интегральной интенсивности, %		
	1	2	3
A (6,2-8,0)	22,0	0,5	8,7
B (4,0-6,2)	7,6	13,5	10,16
C (2,0-3,6)	29,3	26,6	19,1
D (1,5-2,0)	19,6	24,6	23,7
E (1,05-1,5)	14,4	22,1	28,3
F (0,5-1,05)	7,0	11,1	17,9

1 - НПС_{СИФ}, 2 - НПС_{ДЦПДФ}, 3 - НПС_{С₅}

Для НПС_{СИФ} характерны большое содержание ароматических фрагментов (тип А), самое меньшее число двойных связей (тип В) и малая разветвленность основной парафиновой цепи – незначительное число групп CH_3 (тип F). О содержании заместителей в α -положении к бензольному кольцу можно

судить по величине интегральной интенсивности сигнала в диапазоне химических сдвигов 2,0-3,6 м.д., но однозначно определить тип замещения в ароматическом кольце затруднительно. Характер ПМР-спектра НПС_{СИФ} согласуется с данными, полученными ИК-спектроскопией. Наличие в спектре интенсивного поглощения при 2930 см^{-1} и полосы средней интенсивности при 1450 см^{-1} , относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям групп CH_2 , а также незначительной интенсивности поглощения в области деформационных колебаний групп CH_3 (1370 см^{-1}) свидетельствуют о преимущественном содержании метиленовых групп. Присутствие ароматической группы обнаруживается по полосам поглощения сильной интенсивности ($1600, 1500\text{ см}^{-1}$), характер замещения определяется наличием полос поглощения неплоских деформационных колебаний $C-H$ - связей в ароматических кольцах ($700-830\text{ см}^{-1}$), в основном это заместители в 1,3-положении. Наличие группы полос в области $1600-2000\text{ см}^{-1}$ соответствуют обертонам группы CH в замещенных бензолах. Малая интенсивность полос поглощения в области деформационных ($830-1000\text{ см}^{-1}$) и валентных ($1600-1690\text{ см}^{-1}$) колебаний в группах со связью $C=C$ не позволяют однозначно судить о характере непредельности молекул НПС_{СИФ}.

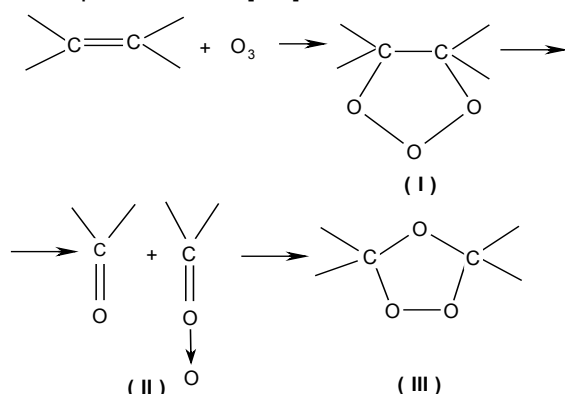
В молекулах НПС_{ДЦПДФ} практически не содержится ароматических фрагментов (тип А), однако значительно больше фрагментов с двойной связью (тип В). Значительное содержание протонов в интервале химического сдвига (2,0-3,6 м.д.), в который попадает сигнал от мостиковых протонов 1-метилнорборнена и норборнана, характеризует наличие сополимеров на основе дициклопентадиена. Разветвленность полимерной цепи несколько выше, чем в молекулах НПС_{СИФ}. В ИК-спектрах этой смолы отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп в ароматическом кольце.

В молекуле НПС_{С₅} содержание олефиновых протонов значительно больше, тогда как содержание ароматических фрагментов незначительно. В молекуле НПС_{С₅} содержится значительное количество боковых CH_3 - групп в основной полимерной цепи. Об этом свидетельствует значительный сигнал в области сдвига ($\delta \approx 1$ м.д.) Присутствующие в спектрах полосы поглощения в области $1750, 1620, 1645, 1665\text{ см}^{-1}$ средней интенсивности и полоса поглощения в области 970 см^{-1} сильной интенсивности относятся к валент-

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

ным колебаниям C=C - связей смол в основном пипериленового типа. К сожалению, количественный анализ измерения интенсивности полос поглощения двойных связей затруднен из-за низкого разрешения полос в области этих частот.

Полученные НПС содержат значительное количество двойных связей, озонлиз которых включает ряд последовательных превращений: 1,3-диполярное циклоприсоединение озона к двойным связям с образованием 1,2,3-триоксоланов (I), их распад на карбонильные соединения и карбонилороды (II), 1,3-диполярное циклоприсоединение промежуточных соединений с образованием 1,2,4-триоксаланов [7-9]:



Анализ полученных продуктов, озонированных НПС (ОНПС), осуществляли титриметрическими, спектрометрическими и термogravиметрическими методами анализа. Результаты исследований показали, что бромное число, характеризующее наличие двойных связей, при увеличении времени озонирования уменьшается (рис. 3), а содержание активного кислорода (сумма озонидных, пероксидных и гидропероксидных групп) увеличивается (рис. 4).

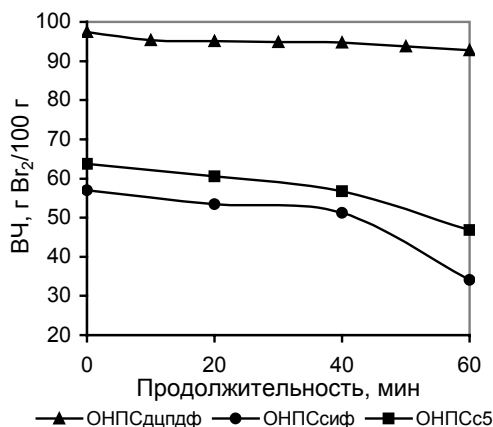


Рис. 3. Зависимость БЧ от продолжительности реакции озонирования

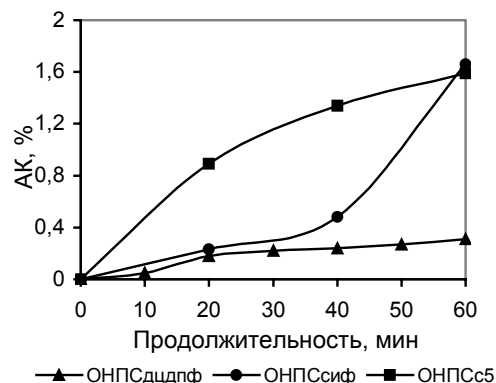


Рис. 4. Зависимость АК от продолжительности реакции озонирования

Данные элементного анализа свидетельствуют о накоплении общего кислорода (ОК) в процессе озонирования, содержание которого значительно выше содержания активного кислорода (рис. 5). Этот факт указывает на присутствие других кислородсодержащих групп, образующихся в результате частичного распада озонидных групп.

Появление полярных групп приводит к резкому увеличению температуры размягчения: уже после 10 минут озонирования температура размягчения повышается в среднем на 30°C, в дальнейшем температура размягчения изменяется незначительно (таблица 6). Также происходит и увеличение молекулярной массы (например, значение молекулярной массы НПСдцлпф после 10 минут озонирования составляет 440 у.е.), что, вероятно, объясняется распадом озонидных групп и присоединением образовавшихся фрагментов к исходным молекулам ОНПС в процессе озонирования. Кроме того покрытия на основе ОНПС обладают улучшенными прочностными характеристиками (адгезия – 1 балл, эластичность – 20 мм).

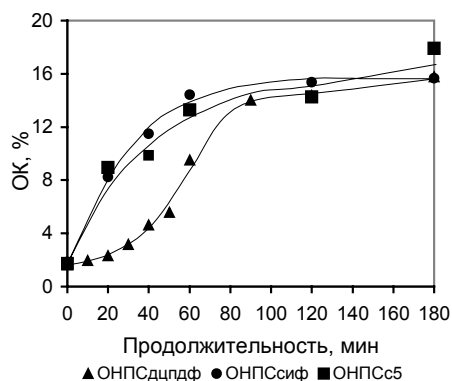


Рис. 5. Зависимость ОК от продолжительности реакции озонирования

Данные ИК-спектров ОНПС показывают наличие полос поглощения в области валентных колебаний карбоксильных групп ($1740\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых растет с продолжительностью реакции. С углублением процесса озонирования в спектрах усиливается поглощение в области $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, обусловленное колебаниями гидроксильных групп, а также усиливается поглощение в области 1110 см^{-1} , свидетельствующей об образовании озонидных кислородных мостиков. По ИК-спектрам были определены интенсивности полос поглощения при 1740 см^{-1} и 1110 см^{-1} и построены зависимости относительных интенсивностей, т.е. отношения интенсивностей данных полос поглощения к интенсивности полосы поглощения при 1460 см^{-1} , соответствующей колебаниям группы CH_2 , от значений ОК и АК соответственно (рис. 6, 7). Данные спектрального анализа хорошо согласуются с данными химического анализа.

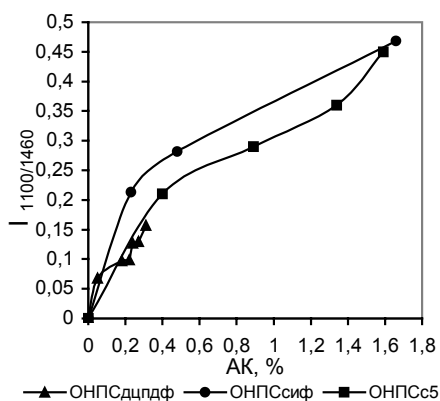


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности полосы поглощения при 1110 см^{-1} от содержания АК

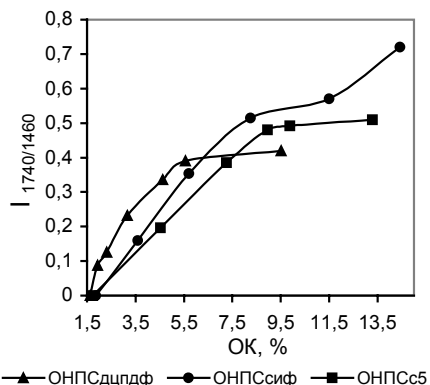


Рис. 7. Зависимость относительной интенсивности полосы поглощения при 1740 см^{-1} от содержания общего кислорода

В процессе исследования установлено, что при продолжительности процесса озонирования ($\tau_{\text{оз}}$) свыше 60 минут происходит структурирование смол, они становятся неплавкими и нерастворимыми. Для предотвращения структурирования НПС_{дцпдф} проводили озонлиз в присутствии 0,1% ингибитора, в качестве которого использовали ионол.

Использование ингибитора позволяет избежать образования межмолекулярных сшивок и получить растворимые продукты с более высоким содержанием активного кислорода (0,66%) при незначительном увеличении продолжительности реакции (таблица 6).

Таблица 6
Результаты исследований ОНПС_{дцпдф} с добавлением ингибитора

$\tau_{\text{оз}}$, мин	БЧ, г $\text{Br}_2/100\text{ г}$	АК, %	Темп. разм. по КиШ, °С
0	97,4	0,02	70
20	96,1	0,05	101
40	94,8	0,06	106
60	94,4	0,23	108
90	94,0	0,66	112

На рис. 8 представлена дериватограмма исходной и озонированной НПС_{сиф}. На кривой ДТГ наблюдается два пика, соответствующие потере массы исследуемого образца, причем как первому, так и второму превращению соответствует положительный тепловой эффект, т.е. оба процесса экзотермические. При температуре 366°C начинается разложение вещества с выделением летучих продуктов, что соответственно сопровождается изменением его массы, потеря массы при этом составляет 61%. Интенсивная термодеструкция начинается при 397°C и заканчивается при 485°C . На начальном участке кривой ДТА для ОНПС в температурном интервале $130\text{--}145^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический пик, связанный с процессами разложения озонидных, пероксидных групп и соответствующими последовательно — параллельными реакциями. Для исходной НПС экзотермический пик не наблюдается, что характеризует отсутствие каких-либо пероксидных групп в структуре исходной НПС.

Ранее было установлено, что суммарный тепловой эффект реакций термического разложения олигомерного (полимерного) озонида пропорционален количеству образующихся в нем всех видов перекисных групп [17].

Для исследования данных ДТА использовали метод определения теплоты превра-

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

щения по площади экзотермического пика согласно зависимости:

$$\Delta H_f \cdot m_f = k \cdot A,$$

где ΔH_f - теплота фазового превращения исследуемого вещества, m_f - масса образца, k - калибровочный коэффициент, A - площадь пика.

В качестве эталона для калибровки с целью проведения количественного анализа был выбран фенантрен марки «о.с.ч.» с теплотой плавления $\Delta H_f = 104,7$ кДж/кг [18].

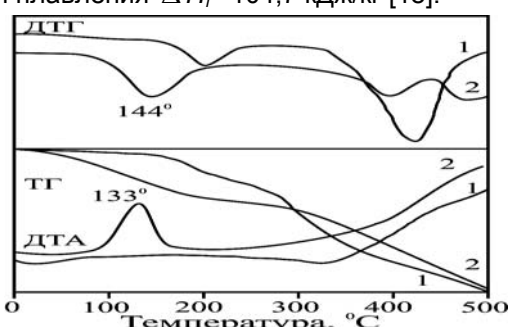


Рис. 8. Дериватограммы исходной (1) и озонированной (2) НПС_{сиф}

На рис.9 представлена зависимость теплоты превращения от продолжительности процесса озонирования.

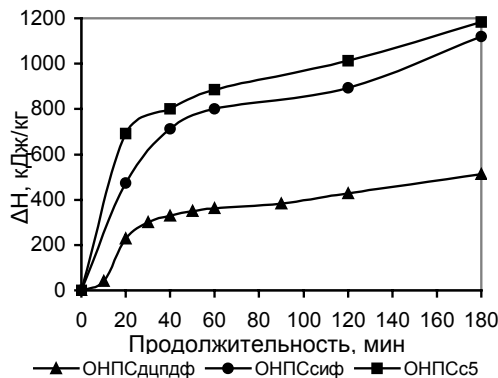


Рис. 9. Зависимость теплоты превращения от продолжительности реакции озонирования

Из рисунка видно, что с увеличением продолжительности реакции озонирования происходит увеличение теплоты превращения, что соответствует увеличению содержания активного кислорода в процессе озонирования НПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе, кроме решения вопросов теоретического характера показана, возможность рационального использования технологических потоков существующих установок типа ЭП-300 для получения высококачественных НПС, необходимость контроля со-

става сырья и своевременного реагирования на его изменение изменением состава каталитического комплекса, либо применением более эффективного разделения реакционноспособных мономеров различной структуры и проведением их дальнейшей раздельной полимеризации. Озонирование НПС приводит к существенному изменению функционального состава смол и позволяет использовать их для дальнейшей модификации и расширения ассортимента НПС. Кроме того, покрытия на основе ОНПС обладают улучшенными адгезионными и прочностными характеристиками, следовательно, озонированные смолы могут быть использованы как компоненты лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988.-142 с.
2. Бондалетов В.Г. и др. Патент РФ 2076875.
3. Сухих Г.Л., Бондалетов В.Г., Марейчев В.М. Патент РФ №2079514.
4. Бондалетов В.Г., Сухих Г.Л., Кузнецов М.В. Патент РФ №2086569.
5. Думский Ю. В. и др. // Каучук и резина. 1988. № 12. с.30-32.
6. Ермилова Т. А., Могилевич М. М., Буданов Н. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1991. № 2, с.3-5.
7. Ермилова Т. А. Дисс. ... канд.хим.наук. Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. -135 с.
8. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.-322 с.
9. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.//Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 12. с.2344-2376.
- 10.Одинокое В.Н., Толстиков Г.А.//Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 7. с.1207- 1251.
11. Бондалетов В.Г. и др. Пол. решение по заявке РФ №2002121545.
12. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза. М.: Химия, 1982. -237 с.
13. Антоновский В.Л., Бузлакова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.-309 с.
14. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.-264 с.
15. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М.: Высш. шк., 1987.-264 с.
16. Думский Ю.В. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1989. № 11. с.33-34.
17. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 2. с. 43-45.
18. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.-526 с.