

Выход 68,1%, $T_{пл} = 250^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3192 (NH); 2828 (CH); 1670 (CH=N); 710 (C-Br).

16) N¹,N²- бис(3-гидрокси-2-(гидрокси-метил)-2-нитропропилиден)оксалогидазон (10e):

Выход 16,5%, $T_{пл} = 216^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3671 (OH); 3191 (NH); 2828 (CH); 2676 (CH₂); 1675 (CH=N); 1560 (NO₂).

17) N¹,N⁶- диэтилиденадипогидазон (12a):

Выход 72,8%, $T_{пл} = 220^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3204 (NH); 2972 (CH); 2676 (CH₂); 1649 (CH=N).

18) N¹,N⁶- бис(2-азидоэтилиден)адипогидазон (12б):

Выход 56,8%, $T_{пл} = 191^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3205 (NH); 2937 (CH); 2675 (CH₂); 2098 (N₃); 1665 (CH=N).

19) N¹,N⁶- бис(2-метоксиэтилиден)адипогидазон (12в):

Выход 71,4%, $T_{пл} = 212^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3479 (CH₃-O); 3205 (NH); 2937 (CH); 2675 (CH₂); 665 (CH=N).

20) N¹,N⁶- бис(3-азидопропилиден)адипогидазон (12г):

Выход 66,1%, $T_{пл} = 182^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3207 (NH); 2934 (CH); 2669 (CH₂); 2110 (N₃); 1677 (CH=N).

21) N¹,N⁶- бис(2-бромэтилиден)адипогидазон (12д):

Выход 73,9%, $T_{пл} = 201^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3180 (NH); 2829 (CH); 2680 (CH₂); 1674 (CH=N); 714 (C-Br).

22) N¹,N⁶- бис(2-бромэтилиден)адипогидазон (12е):

Выход 56,9%, $T_{пл} = 210-212^{\circ}\text{C}$
ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$: 3671 (OH); 3195 (NH); 2832 (CH); 2669 (CH₂); 1679 (CH=N); 1564 (NO₂).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты, Москва, 1971г.
2. Г.И. Зубарева "Выбор высокоэффективных собирателей различных классов для флотационного извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод" журнал "Химическая промышленность", 2001г., №10/
3. Dictionary of organic compounds". - Vol.4: Obaculactone-Zymosterol. - New York, 1953
4. К.Н. Зеленин "Гидразин", Военно-медицинская академия, Санкт-Петербург, 1998г.
5. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2008 , p. 6492 – 6494

УДК 547(045)

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

О.Ю. Федорова, Е.В. Бокова, А.А. Мананкова, Т.Н. Волгина

Исследована модификация нефтеполимерных смол, полученных на основе циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза, с одновременным использованием H₂S₂O₈, H₂SO₅, H₂O₂, O₂ и O₃ в качестве окисляющих агентов. Установлено, что кислородсодержащие группы, введенные в структуру смолы посредством ее непрямого окисления, улучшают свойства смолы и эксплуатационные характеристики пленок на ее основе.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, олигомеризация, модификация, физико-механические характеристики, пленкообразующие материалы, жидкофазное окисление, электролиз серной кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Побочными продуктами этилен-пропиленовых производств являются так называемые «жидкие продукты пиролиза», которые представляют собой смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов C₅–C₁₄.

Одним из наиболее перспективных путей переработки жидких продуктов пиролиза (ЖПП) является получение из них олигомерных продуктов – нефтеполимерных смол (НПС), которые используются для производства синтетических олиф, масляно-смоляных лаков, алкидных смол, а также в качестве добавок в различные лакокрасочные композиции [1].

Основными достоинствами НПС является их способность к пленкообразованию, а также водостойкость и высокая температура размягчения. Но наряду с достоинствами, НПС имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость.

Улучшить качественные характеристики НПС можно путем введения различных функциональных групп в их структуру.

Известно, что модификация НПС кислородсодержащими группами с использованием таких окислителей как: перманганат калия, гипохлорит натрия, пероксид водорода [2], кислород воздуха и озон [3] приводит к улучшению физико-механических характеристик смол и эксплуатационных характеристик покрытий на их основе.

Однако данные окислители являются недостаточно эффективными в отношении смол, основными компонентами которых являются циклические олефиновые соединения. Поэтому поиск новых селективных агентов модификации НПС по прежнему актуален.

Целью настоящей работы является синтез и модификация нефтеполимерных смол на основе циклопентадиеновой фракции окислительным агентом, образующимся *in situ* при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения пленкообразующих материалов применяли фракцию жидких продуктов пиролиза ООО «Томскнефтехим» с повышенным содержанием цикло- и дициклопентадиена.

Полимеризацию проводили под действием 1 % TiCl₄ и Al(C₂H₅)₂Cl при температуре 60 °С в течение 60 минут при постоянном перемешивании. По окончании полимеризации реакционную массу дезактивировали оксидом пропилена.

Полученную НПС сушили на воздухе в чашках Петри до полного удаления растворителя. Для проведения дальнейших исследований смолу предварительно растирали до мелкодисперсного состояния.

При модификации 10 % раствор НПС в толуоле добавляли к серной кислоте в соотношении 1:3. Концентрацию кислоты варьировали от 5,5 до 40 % (масс.). Модификацию проводили в стеклянном электролизере со свинцовыми электродами в течение 30–40 мин при температуре 18–20 °С и плотности тока 0,2–0,5 А/см². По окончании окислительной модификации органический слой отделяли и переосаждали в этиловом спирте. Полученную таким образом смолу отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Идентификацию кислородсодержащих групп проводили с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры в диапазоне длин волн 400–4000 см⁻¹ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «ФТ-801».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

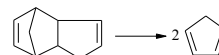
Для проведения процесса полимеризации необходимо было осуществить подготовку сырья дистилляцией с целью удаления смолистых соединений, продуктов окисления и стабилизаторов.

В результате проведения перегонки, стало понятным, что используемая фракция является многокомпонентной и содержит различные углеводороды.

Наибольший вес приходится на высококипящие углеводороды, являющиеся исходными мономерами полимеризации, такие как: стирол, α-метилстирол, циклопентадиен и дициклопентадиен.

Суммарное содержание цикло- и дициклопентадиена, по данным газожидкостной хроматографии (табл. 1), составляет более 50 %, следовательно, данную фракцию можно обозначить как циклопентадиеновая (ЦПДФ).

Реакционноспособный циклопентадиен образуется в процессе дистилляции при деполимеризации дициклопентадиена:



Циклопентадиен принадлежит к классу алициклических углеводородов с сопряженными двойными связями, обуславливающими его реакционную способность и вследствие этого, возможность использования его в самых разнообразных синтезах для получения ценных продуктов, поэтому он легко полимеризуется и сополимеризуется с различными мономерами по катионному механизму.

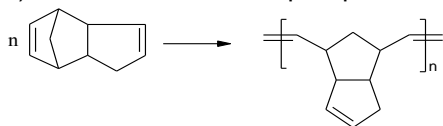
ОБЩАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Таблица 1 - Состав циклопентадиеновой фракции

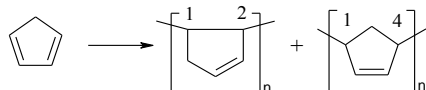
Компонент	Содержание, % (масс.)
Циклопентадиен, C5, C6	14,5
Бензол	7,5
Толуол	4,8
Этилбензол	2,2
п-, м - ксилолы	2,0
о-ксилол, стирол, кумол	2,2
Дикаклопентадиен	38,4
Инден	16,6
Производные индена	5,1
Димерметил-ДЦПД	3,5
Неидентифицированные углеводороды	3,2
Всего	100,0

Полимеризация циклических олефинов протекает по двум направлениям:

а) метатезис – за счет раскрытия цикла:



б) аддитивная полимеризация – за счет раскрытия двойных связей:



Согласно исследованиям, в результате полимеризации в полученной смоле количество пленкообразующих веществ достигает 50 % [4].

Введение функциональных групп в структуру такой смолы проходило под действием окислительной системы, полученной электрохимическим путем и состоящей из соединений, имеющих высокий окислительный потенциал [5]:

Окислитель	O	H	S	C
Потенциал, В	3,07	2,77	2,082-5	2,23

В первом случае для окисления в жидкой фазе использовали 10 мл 30 % раствора НПСЦПДФ в толуоле, который добавляли к 20 мл 40 % серной кислоты (предварительно активированной при помощи электролиза в течение 15 мин) и выдерживали 40 мин при постоянном перемешивании.

Во втором случае 10 мл 30 % раствора НПСЦПДФ в толуоле добавляли к 20 мл 40 %

серной кислоте и в течение 40 мин проводили электролиз при температуре 18 °С, плотности тока 0,5 А/см². Согласно экспериментальным данным в результате окисления растворимость смолы в толуоле не ухудшилась, а цвет 50 % раствора смолы по йодометрической шкале, значительно улучшился со 150 до 50 мг I₂/100 мл 0,5 н KI.

В отличие от жидкофазного окисления, процесс непрямого окисления является более эффективным. В этом случае модификация протекает на границе раздела фаз – органической, представляющей собой раствор смолы в толуоле, и неорганической, являющейся водным раствором серной кислоты, и включает в себя ряд последовательных и параллельных реакций.

На первом этапе в объеме электролита в прианодном пространстве идет образование H₂S₂O₈, H₂SO₅, H₂O₂, O₂, O₃. Данные окислители не выделяются в чистом виде, а мгновенно взаимодействуют с различными π- и σ-СН-связями бициклоолефинов. На протяжении всей реакции процесс образования и расходования окислителей идет непрерывно.

Данные ИК-спектроскопии показали, что структура модифицированной НПСЦПДФ несколько отличается от исходной. Особенно это касается области поглощения 1000–1300, 1700 и 3400 см⁻¹, свидетельствующей о наличии таких функциональных групп как: эпоксидная, карбонильная, карбоксильная, и гидроксильная.

В таблице 2 представлены свойства покрытий на основе модифицированных смол. После окисления НПСЦПДФ прочность при ударе и твердость не изменились. Однако внешний вид плёнок улучшился, поверхность стала более гладкой и глянцевой. Так же повысилась их эластичность, и уменьшилось время высыхания «от пыли».

Концентрация электролита, от которого напрямую зависит состав и содержание индивидуальных компонентов окислительной системы, также оказывает влияние на свойства НПСЦПДФ. Проведенные эксперименты показали, что при концентрации серной кислоты 5–10 % (масс.) модифицированная смола не растворяется. Увеличение концентрации H₂SO₄ от 10 до 40 % (масс.) позволяет получать растворимый продукт, при этом значительно улучшается цвет раствора НПСЦПДФ. В результате модификации НПСЦПДФ получены гладкие глянцевые покрытия, у которых время высыхания «от пыли» уменьшилось в несколько раз и достигло значения 3–5 с, а эластичность составила менее 1 мм

Таблица 2 - Свойства покрытий НПС при толщине пленки 10–15 мкм (НПС_{цпдф} – исходная НПС, НПС¹_{цпдф} – окисленная жидкофазным способом НПС, НПС²_{цпдф} – окисленная электрохимическим способом НПС)

НПС	НПС _{цпдф}	НПС ¹ _{цпдф}	НПС ² _{цпдф}
Внешний вид	матовая, ровная, гладкая	глянцевая, ровная, гладкая	глянцевая, ровная, гладкая
Адгезия. Метод решетчатых надрезов (стекло/металл), балл	3/2	4/4	3/3
Адгезия. Метод параллельных надрезов (стекло/металл), балл	3/3	4/4	3/3
Эластичность, мм	20	16	12
Прочность при ударе, см	< 3	<3	<3
Твердость (стекло/металл), кг	0,2/0,2	0,2/0,2	0,2/0,2
Высыхание «от пыли», с	40	5	8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование окислительного комплекса, образующегося *in situ* и состоящего из целого ряда реакционно-способных соединений, позволяет в мягких условиях вводить кислородсодержащие группы в структуру непердеальной смолы, улучшая при этом свойства и эксплуатационные характеристики покрытий на ее основе, что позволит значительно расширить их область использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия. 1999. – 312 с.
2. Авдиенко О. И. Модификация нефтеполимерных смол с использованием пероксида водорода // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VII Международной конференции студен-

- тов и молодых ученых. Томск. 2010. С.733–734.
3. Троян А. А., Бондалетов В. Г., Огородников В.Д. Исследование процесса озонирования циклоалифатических нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т.317. № 3. С. 163–167.
4. Федорова О. Ю., Бокова Е. В. Получение пленкообразующих на основе жидких продуктов пиролиза и улучшение их свойств // труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ. 2012. Т. 2. С. 202-204.
5. Новиков В. Т., Волгина Т. Н., Грищенкова О. В. Исследование окислительной системы, образующейся при электролизе водных растворов серной кислоты // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2005. Вып. 11. С. 58–60.

УДК 547(045)

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА КАК НОВЫЙ ВИД ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

Д. С. Домрачева^{а,б}, В.Д. Колесник^б, Ю.Р. Носикова^б, В. Д. Филимонов^а

Синтезированы соли диазония на основе высокомолекулярного полистирола в качестве нового вида функционализованного полимера через стадии нитрования полистирола, восстановления до аминополстирола и последующего диазотирования двумя методами. Изучена их термическая стабильность методом синхронного термического анализа, а также реакционная способность на примере реакции азосочетания. Все получаемые продукты анализировались методами ИК-спектроскопии, элементным анализом и СТА.

Ключевые слова: полистирол, полинитростирол, полиаминостирол, диазониевые соли, диазополстирол, реакция азосочетания, диазотирование.