

УДК 678.643

М.Б. Гагін, О.Б. Гринишин, Мих.Мих. Братичак
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

НАФТОПОЛІМЕРНІ СМОЛИ З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

© Гагін М.Б., Гринишин О.Б., Братичак Мих.Мих., 2002

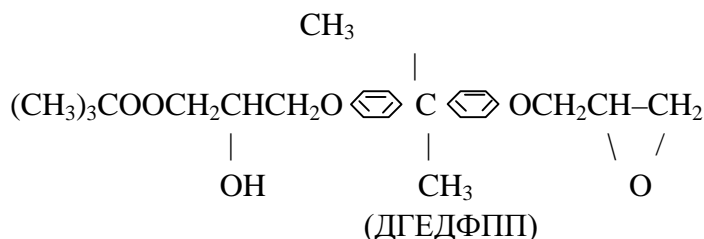
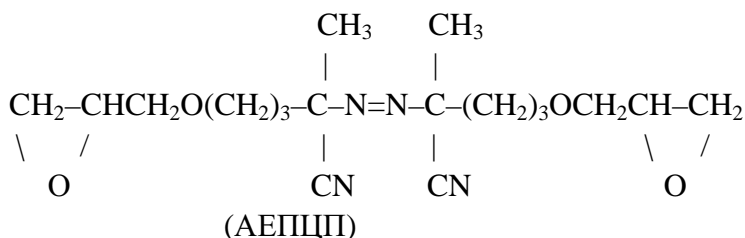
Вивчено вплив кількості ініціатора, температури і тривалості коолігомеризації на вихід і характеристику синтезованих смол. Синтезовані смоли досліджувалися як активні добавки композицій на основі діанової епоксидної смоли ЕД-20.

The influence quantity initiator, temperature and time cooligomerization on the yield and characteristic synthesized resins were studied. Synthesized resins as active additional compositions on the basis dianic epoxy resins ED-20 are investigated.

При піролізі вуглеводневої сировини, крім цільових газоподібних продуктів етиленового ряду, отримують рідкі продукти, основними з яких є фракція С₉ [1]. Фракція С₉ містить велику кількість ненасичених сполук і знаходить використання для синтезу нафтополімерних смол*.

У роботі вивчена можливість отримання на основі фракції С₉ нафтополімерних смол з епоксидними групами (НПСЕ).

НПСЕ синтезували шляхом ініційованої коолігомеризації ненасичених продуктів, що входять до складу такої фракції в присутності ініціатора формули:



Як вихідну сировину для синтезу НПСЕ використовували вуглеводневу фракцію С₉ – побічний продукт піролізу дизельного палива, характеристика якої подана в табл. 1.

Ініційовану коолігомеризацію фракції С₉ проводили в скляних ампулах. Ініціатор використовували у вигляді 50 % розчину в ацетоні. Ампули продували інертним газом, запаювали і завантажували в термостат. Із закінченням процесу НПСЕ висаджували петролейним ефіром, а потім висушували при 353–363 К і залишковому тиску 133–266 Па до постійної маси.

* Думский Ю.В., НО Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М., 1999. – 312 с.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники фракції С₉ піролізу дизельного палива

№ з/п	Показники	Фракція С ₉
1	Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом
2	Густина, кг/м ³	929
3	Бромне число, гBr ₂ /100 г прод.	113
4	Показник заломлення, n_D^{20}	1,5239
5	Фракційний склад, °С	
	початок кипіння	121
	10 %	135
	20 %	140
	30 %	143
	40 %	146
	50 %	152
	60 %	155
	70 %	161
	80 %	170
	90 %	185
	кінець кипіння	186

Синтез НПСЕ в присутності АЕПЦП проводили при 353 К, а з використанням ініціатора ДГЕДФПП при 383...403 К. Як видно з табл. 2 НПСЕ отримані з використанням ДГЕДФПП порівняно з АЕПЦП мають більшу молекулярну масу (Mn) і відповідно менше значення епоксидного числа (Е.ч.) та бромного числа (Бр.ч.). Підвищення температури до 403 К сприяє збільшенню виходу смол, синтезованих в присутності ДГЕДФПП.

Таблиця 2

Залежність виходу та характеристик НПСЕ від вмісту в реакційній суміші ініціатора

Ініціатор	Вміст ініціатора, мас. %	Температура реакції, К	Вихід НПСЕ, мас. %	Характеристика НПСЕ			
				Mn	Е.ч., %	Бр.ч., гBr ₂ /100 г	
1	2	3	4	5	6	7	
АЕПЦП	1,0	353	7,6	870	2,01	46,1	
	2,5	353	12,3	840	2,10	39,8	
	5,0	353	18,4	810	2,31	27,2	
	7,5	353	23,8	800	2,42	19,8	
	10,0	353	25,2	790	2,73	12,5	
	15,5	353	28,1	780	3,02	9,8	
ДГЕДФПП	0,5	383	5,8	1230	0,52	10,3	
	1,0	383	8,3	2600	0,55	9,4	
	8,6	3,0	383	12,5	2950	0,59	
		5,0	383	15,6	3350	0,62	8,4
		7,0	383	18,0	3650	0,63	8,2
		10,0	383	20,0	4120	0,69	8,0
	15,0	383	24,2	4450	0,71	7,9	
ДГЕДФПП	0,5	403	10,0	1400	0,77	23,4	
	1,0	403	15,8	3700	1,15	17,2	
	3,0	403	18,8	4450	1,43	15,5	

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
	5,0	403	20,6	5050	1,54	14,9
	7,0	403	22,8	5500	1,68	14,0
	10,0	403	24,9	6000	1,82	13,3
	15,0	403	28,1	6500	1,89	12,5

Примітка. Тривалість коолігомеризації фракції С₉ в присутності АЕПЦП становила 50 год, в присутності ДГЕДФПП – 40 год.

Одержані вище результати лягли в основу розробки методики отримання НПСЕ в присутності АЕПЦП та ДГЕДФПП. Синтез проводили в сталій ампулі ємністю 1 л. В неї поміщали фракцію С₉, 50-ти % ацетоновий розчин ініціатора і продували інертним газом. Ампулу поміщали в термостат і витримували при 343 К впродовж 50 годин у випадку АЕПЦП або при 403 К протягом 40 годин при використанні як ініціатора ДГЕДФПП. Із закінченням реакції ампулу охолоджували і виливали в 6-кратний надлишок петролейного ефіру (фр. 313–343 К). Після відділення смоли верхній шар зливали, а нижній промивали двічі–тричі невеликою кількістю петролейного ефіру. Смоли висушували у вакуум-сушильній шафі при 343–353 К і залишковому тиску 133–255 Па до постійної маси.

Отримані смоли з епоксидними групами є твердими продуктами світло-брунатного кольору, розчинні в органічних розчинниках здатні змішуватися з іншими полімерними матеріалами.

Характеристика синтезованих смол подана в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика НПСЕ

Умовне позначення смоли	Ініціатор	Кількість ініціатора, мас. %	Вихід НПСЕ, мас. %	Характеристика НПСЕ		
				Mn	Е.ч., %	Бр.ч., гBr ₂ /100 г
НПСЕ-I	АЕПЦП	7,5	26,1	880	2,00	27,3
НПСЕ-II	ДГЕДФПП	10,0	25,0	6000	1,82	13,3

Примітка. Молекулярна маса НПСЕ визначалася криоскопічним методом в діоксані.

Запропоновано використовувати НПСЕ як активні добавки до полімерних сумішей на основі промислових епоксидних смол. Для цього вивчалася взаємна сумісність НПСЕ з промисловою епоксидною смолою ЕД-20. Встановлено, що синтезовані смоли суміщаються з епоксидними у будь-яких пропорціях. Для досліджень були приготовлені суміші, в яких кількість НПСЕ становила 10, 25, 50 мас. %. Як затверджувач таких композицій використовували поліетиленполіамін (ПЕПА). Композиції наносили на скляні пластинки, структурування проводили при кімнатній температурі. Контроль за ступенем зшивки проводили визначенням вмісту гель-фракцій та твердості композицій в часі.

Як показали результати досліджень, твердість захисних покриттів в суміші смола ЕД-20:НПСЕ-I знижується із збільшенням вмісту в композиціях НПСЕ. При вмісті НПСЕ-I 50 % мас. твердість 0,30–0,35 досягається за час структурування близько 10 діб, що робить недоцільним використання такої композиції. Водночас твердість композицій з малим вмістом НПСЕ-I

набагато вища і за 10 діб досягає 0,50–0,55 у.о., в той час як значення 0,30 досягається вже за 4 доби. При цьому кількість гель-фракції досягає значення близько 95 мас. %.

Деякі фізико-механічні і хімічні характеристики захисних покриттів на основі НПСЕ і епоксидної смоли ЕД-20 подані в табл. 4.

Таблиця 4

**Характеристика захисних покриттів на основі композицій НПСЕ-I
і епоксидної смоли ЕД-20**

Вміст НПСЕ у композиціях	Твердість по М-3, у.о.	Міцність		Хімічна стійкість, доби			
		при згині по ШГ, мм	при ударі У-1А, Н·м	H ₂ O	3 % р-н CH ₃ COOH	10 % р-н H ₂ SO ₄	10 % р-н NaOH
10	0,50	20	50	>50	30	50	>50
25	0,47	20	50	>50	15	50	>50
50	0,32	15	50	>50	5	50	>50

Примітка. Товщина плівок у всіх композиціях становила 150–200 мкн. Фізико-механічні і хімічні характеристики покриттів визначалися за 10 діб структурування композицій при кімнатній температурі.

Вивчені композиції можуть бути рекомендовані як захисні покриття по металу.

УДК 66.095.13

М.Б. Демида, С.Р. Мельник, В.В. Реутський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних речовин

ОДЕРЖАННЯ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

© Демида М.Б., Мельник С.Р., Реутський В.В., 2002

Досліджено закономірності етерифікації сивушною олією відходів виробництва адипінової кислоти – нижчих дикарбонових кислот. Вивчено вплив чистоти кислот, концентрації каталізатора і співвідношення реагентів на склад продуктів реакції і показники процесу.

The etherification legalities of waste products of adipic acid (the lowest dicarboxylic acids) by fusel oil are investigated. The influence of cleanliness of acids, concentration of the catalyst and ratio of reagents on composition of reactions resultants and indexes of process has been studied.

Естери насичених дикарбонових кислот (ДКК) нормальної будови можуть використовуватися в найрізноманітніших галузях як розчинники і проміжні продукти для синтезу полімерів, алкідних і поліамідних смол та ін. Особливе місце ці естери займають серед пластифікаторів, оскільки більшість з них відзначається тривалістю дії, порівняно низькою токсичністю, незначною леткістю і морозостійкістю, що має велике значення при термопластичній переробці та експлуатації пластифікованих полімерних виробів. Зростання виробництва полімерів ставить вимоги до збільшення як кількості, так і асортименту пластифікувальних матеріалів. Залежно від сировинних ресурсів та їх виду, ціна на