

Висновки. Підсумовуючи результати проведеної серії дослідів, можемо зробити висновок, що використання суміші ініціаторів з різною термічною стійкістю дає можливість підвищити вихід коолігомеру від 23,5 мас. %, у разі використання олігопероксиду ПМПЕГ-9 до 27,7 мас. %, у разі використання разом з олігопероксидом ПМПЕГ-9 пероксиду ТБПІ. Використання суміші ініціатора ГППЕГ-35 і ДТБП дає вищий приріст виходу у зв'язку з більшою масовою витратою олігопероксиду.

1. Думський Ю.В. *Хімія і технологія нафтополімерних смол* / Ю.В. Думський, Б.И. Но, Г.М. Бутов. – М.: Хімія, 1999. – 312 с. 2. Bratychak M. *Synthesis and characterization of petroleum resins with epoxy groups* / Michael Bratychak, Witold Brostow, Oleg Grynyshyn [and others] // *Materials Research Innovations*. – 2003. – Vol. 7, № 3. – P. 167–171. 3. Грыньшин О.Б. *Нефтополімерные смолы с гидроксильными группами, модифицированные стиролом и малеиновым ангидридом, и блоксополимеры на их основе* / О.Б. Грыньшин, М.Б. Гагин, М.Н. Братычак // *Материалы 4 междунар. конф. „Химия нефти и газа”*. – Томск, 2000. – С. 333–336. 4. Дзіняк Б.О. *Синтез карбоксилемісних нафтополімерних смол з використанням ненасичених карбонових кислот* / Б.О. Дзіняк, Д.Б. Кічура, Н.І. Березовська // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2001. – № 426: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 81–84. 5. Chernaya A.N. *Modification of petroleum polymer resin from C₉ fraction with maleic acid and application to protecting treatment of wood* / A.N. Chernaya, O.N. Filimonova, S.S. Nikulin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007 – Vol. 80, № 12. – P. 2169–2173; 6. Lesnyak V.P. *Radical copolymerization of the C₉ hydrocarbon fraction of liquid pyrolysis products with maleic anhydride* / V.P. Lesnyak, D.I. Shiman, L.V. Gaponik [and others] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 80, № 5. – P. 822–827; 7. Курташ Ю.А. *Одержання НПС з використанням олігопероксидів* / Ю.А. Курташ, В.В. Кочубей, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 4. – С. 114–118. 8. Фельдблум В.Ш. *Синтез и применение непредельных циклических углеводородов* / В.Ш. Фельдблум. – М: Хімія, 1982. – 208 с.

УДК 678.747

Г.Я. Магорівська*, Б.О. Дзіняк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

* Львівський інститут економіки і туризму,

кафедра харчових технологій та ресторанної справи

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДИЦИКЛОПЕНТАДІЄНУ

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., 2011

Вивчено кінетику полімеризації одного з основних смолоутворюючих компонентів фракції C₉ – дициклопентадієну (ДЦПД). Встановлено основні кінетичні параметри процесу.

Ключові слова: кінетика полімеризації, смолоутворюючі компоненти фракції C₉.

The article is dedicated to the investigation the process of polymerization kinetics the one of fundamental principal component in C₉ fraction – dicyclopentadien. The principal kinetic parameters the process have been established.

Key words: kinetics of polymerization, smoloutvoryuyuchi components of faction of S9.

Постановка проблеми. Основною сировиною для одержання нафтополімерних смол (НПС) є побічні продукти етиленових виробництв, зокрема, так звана фракція C₉ (t_к = 423 – 463 K), у якій сконцентровані, в основному, алкенілароматичні вуглеводні (стирол, α-метилстирол, вінілтолуол), а також

інден і дициклопентадієн (ДЦПД). Дослідження кінетики такої системи є доволі складним процесом. Оскільки ДЦПД є одним із основних смолоутворюючих компонентів, доцільно дослідити кінетику радикальної полімеризації його у присутності ініціаторів, які використовуються для одержання НПС.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно з літературними даними [1, 2] рівняння загальної початкової швидкості полімеризації можна подати у вигляді:

$$W=K[I]^{0,5}[M]^m, \text{ де } m > 1.$$

Визначення порядку реакції за ініціатором і мономером дозволяє встановити, чи відбуваються під час полімеризації додаткові процеси, котрі не враховуються у разі виведення основного рівняння полімеризації (перенесення ланцюга, мономолекулярне обривання тощо). Визначення констант швидкості та енергії активації полімеризації дає можливість оцінити реакційну здатність компонентів досліджуваної системи в конкретних умовах [1, 2].

У роботі [3] досліджено одержання НПС радикальною коолігомеризацією реакційноздатних вуглеводнів фракції С₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива у присутності кремній-органічних пероксидів (КОП), та встановлено доцільність їх використання.

Мета роботи. Дослідити кінетику радикальної полімеризації ДЦПД у присутності КОП та встановити основні кінетичні параметри процесу.

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

Ініціатори коолігомеризації – кремнійорганічні пероксиди (КОП):

трет-бутилпероксивінілметилпропілсилан (I): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$,

три-трет-бутилпероксивінілсилан (III): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]_3$.

Видалення вологи та стабілізатора з ДЦПД здійснювали безпосередньо перед використанням.

Кінетику процесу полімеризації визначали згідно з стандартними методиками, поданими у літературі [2, 4, 5], за зміною в'язкості (η) реакційної суміші в присутності КОП (I) та (III). Визначення в'язкості здійснювали віскозиметрично. Метод визначення швидкості полімеризації ДЦПД за зміною в'язкості ґрунтується на тому, що чистий мономер і розчин полімеру в мономері мають різну в'язкість. З ростом ступеня перетворення мономеру в полімер в'язкість реакційної маси зростає. Отже, вимірюючи зміну значення η в часі, можна судити про ступінь перетворення мономеру в полімер, тобто про глибину реакцій на тій чи іншій стадії процесу. Ступінь перетворення мономеру має бути в межах 10–15 % (йому відповідає пряmolінійна ділянка на кривій ступінь перетворення – час).

Обговорення результатів. Для визначення порядку реакції за ініціатором здійснювали полімеризацію ДЦПД в масі при температурах 448 та 473 K з різними кількостями ініціаторів (I) та (III): 0,037 моль/л, 0,074 моль/л, 0,111 моль/л. За одержаними експериментальними даними було знайдено порядок реакції за ініціатором – n. Результати наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Порядок реакції за ініціатором (I) та (III)

Ініціатор	Температура реакції, K	Час полімеризації, с	Порядок реакції за ініціатором, n
I	448	1200	0,50
		1800	0,50
	473	600	0,48
		1200	0,49
III	448	600	0,50
		1200	0,51
	473	600	0,51
		900	0,51

При використанні ініціаторів (I) та (III) на початкових стадіях полімеризації n дорівнює або наближається до 0,5, отже, рівняння $W=K[I]^{0,5}[M]^m$, зберігається.

Для визначення порядку реакції полімеризації за ДЦПД здійснювали його полімеризацію в розчиннику (толуол) при постійному сумарному об'ємі ДЦПД і розчинника, постійній концентрації ініціатора в сумарному об'ємі і різній концентрації ДЦПД. Сумарний об'єм компонентів становив 25 мл, об'ємне співвідношення ДЦПД : толуол брали 1:3, 1:1, 3:1. Полімеризацію здійснювали при температурі 473 K та концентрації ініціатора (I) і (III) 0,074 моль/л. Після полімеризації дистиляцією відділяли розчинник і ДЦПД, який непрореагував, від утвореного полімеру та розраховували вихід останнього.

За величинами виходів полімеру розраховано швидкості полімеризації, значення яких наведено у табл. 2.

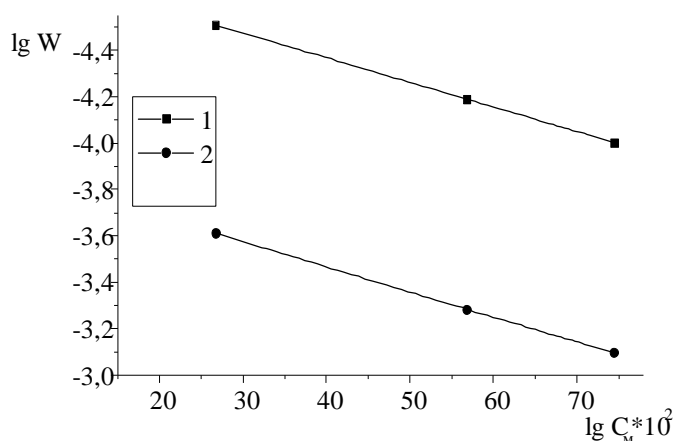
Таблиця 2

Залежність швидкості полімеризації від концентрації ДЦПД у вихідній суміші

Ініціатор	Співвідношення ДЦПД:толуол	Швидкість полімеризації, $W \cdot 10^5$ моль/(л*с)						
		Час, с						
		600	900	1200	1800	2400	3000	3600
I	3:1	9,718	—	9,950	9,966	9,997	10,182	9,719
	1:1	6,297	—	6,541	6,479	6,479	6,541	6,376
	1:3	3,239	—	3,317	3,096	3,162	3,147	3,085
III	3:1	79,603	80,220	78,677	64,485	—	—	—
	1:1	49,982	49,777	48,748	41,549	—	—	—
	1:3	24,066	24,477	22,831	18,718	—	—	—

Примітка. — – дослідження не проводили.

За даними табл. 2 побудовано графік, наведений на рисунку.



Залежність $\lg W$ від $\lg C_M$

(W – швидкість полімеризації, C_M – концентрація мономера)

1 – ініціатор I, час 1800 с; 2 – ініціатор III, час 900 с

Тангенс кута нахилу одержаної прямої ($\text{tg}\alpha$) числово дорівнює порядку реакції за ДЦПД і становить 1,06 (для ініціатора I) та 1,08 (для ініціатора III). Одержані значення близькі до 1,0.

Для встановлення впливу температури на константу швидкості k та для визначення енергії активації, константу k знаходили при трьох температурах за формулою

$$\lg k = \lg W - (n \lg [I] + m \lg [M]),$$

де I – концентрація ініціатора, M – концентрація ДЦПД, $n = 0,5$, $m = 1,0$.

Ступінь перетворення ДЦПД визначали при температурі 498 К, концентрації ініціаторів (I) та (III) в кількості 0,074 моль/л. Отримані дані наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Залежність глибини перетворення ДЦПД від часу реакції

Температура, К	Ініціатор	Глибина перетворення, %			
		600 с	900 с	1200 с	1800 с
498	I	8,6	—	17,4	19,7
	III	12,3	18,0	—	—

Примітка. — – дослідження не проводили.

Константу швидкості полімеризації k для систем з ініціатором (I) за час 1200 с та ініціатором (III) за час 900 с розраховували при різних температурах. Результати наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Залежність константи швидкості полімеризації від температури реакції та природи ініціатора

Температура, К	Константа швидкості полімеризації, $k \cdot 10^4$	
	I	III
448	1,7	3,3
473	3,3	5,3
498	5,3	7,6

Сумарну енергію активації E визначали графічно, використовуючи дані, наведені у табл. 4. У результаті одержали, що для системи з ініціатором I значення енергії активації становить 46,9 кДж/моль, а для систем з ініціатором III – 34,9 кДж/моль.

Висновки. У результаті проведених досліджень встановлено, що у разі використання ініціаторів I та III, порядок реакції за ініціатором становить 0,5, порядок реакції за ДЦПД $> 1,0$. Визначено енергії активації реакції полімеризації у присутності вищевказаних ініціаторів.

1. Иванчев С.С.. *Радикальная полимеризация*. – Л.: Химия, 1985. – 278 с. 2. *Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова*. – М.: Химия, 1985. – 224 с. 3. Магоровська Г.Я., Дзіняк Б.О. Ініційована макропероксисиланами олігомеризація фракції C_9 піролізу дизельного палива // *Вопросы химии и химической технологии* – 2003. – № 1. – С. 76–80. 4. Торопцева 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 / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун, А.Е. Заикин, Е.В. Кузнецов, В.Ф. Куренков; Под ред. В. Ф. Куренкова*. – М.: Химия, 1990. – 304 с.