

использования указанных типов инициаторов в этом направлении требует дальнейшего детального исследования, расчета g – фактора для резонансных структур радикальных интермедиатов, синтеза соединений, а в отношении алициклических пространственно затрудненных азосоединений представляет собой проблему высокоэффективных методов получения средних и макрогетероциклов с 1,2-дiazосвязью. Ожидается, что указанные вещества могут иметь важное практическое значение в химии радикальной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. Азотсодержащие соединения. / Под ред. И. О. Сазерленда. – Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова и Л. В. Бакиновского. – М.: Химия, 1982. -736 с., ил.
2. Овербергер Ч.Дж., Анселм Ж-П., Ломбардино Г. Дж. Органические соединения со связями азот-азот. - М. 1970.
3. C. Rappe, L. Knutsson, N. J. Turro, R. B. Gfgosian, J. Am. Chem. Soc. 92,2032(1970).
4. F.W.Bordwell, M.W.Carlson, J.Am.Chem. Soc.92,3377 (1970)
5. Макромолекулярные металлохелаты / А. Д. Помогайло, И. Е. Уфлянд.– М.: Химия, 1991. 304 с. – ISBN 5 – 7245 – 0500 – 2.

УДК 678.6/7:665.64

Студ. К. И. Трусков

Науч. рук. доц. А. И. Юсевич

(кафедра технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

СИНТЕЗ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

Пиролиз углеводородного сырья является основным процессом для получения низкомолекулярных олефинов, которые используются для производства полиэтилена и полипропилена. Помимо целевых газообразных алкенов в процессе пиролиза образуются попутные жидкие продукты: пироконденсат (пиробензин или легкая смола пиролиза) и тяжелая смола пиролиза, характеризующиеся высоким содержанием непредельных углеводородов, в том числе диенов, склонных к полимеризации (таблица 1).

Поэтому одним из вариантов переработки жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС), обладающих уникальными физико-химическими свойствами. НПС относятся к низкомолекулярным синтетическим смолам

и находят широкое применение в лакокрасочной промышленности в качестве заменителей растительных масел, канифоли, используются как мягчители резин в резинотехнической и шинной промышленности [1]. Преимуществом НПС по сравнению с компонентами растительного происхождения является их невысокая стоимость.

В Республике Беларусь пиролизные фракции, пригодные для производства НПС, вырабатываются в достаточном количестве на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк).

Таблица 1 – Усредненный состав тяжелой смолы пиролиза [1]

Углеводород	% масс.	Углеводород	% масс.
Этилбензол	0,56	Этилнафталины	4,01
Ксилолы	2,34	Аценафтен	2,93
Стирол	0,34	Флуорен	3,68
α -Метилстирол	0,12	Фенантрен	3,60
Инден	2,22	Антрацен	4,08
Алкилбензолы C ₉	9,24	Дифенил	1,79
Дициклопентадиен (ДЦПД)	0,42	Неидентиф. углеводороды	22,60
Нафталин	8,46	Твердый остаток	28,10
α -, β -Метилнафталины	5,51	Всего	100,00

В то же время ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) является крупным потребителем стирол-инденовой смолы (СИС), входящей в рецептуру резиновых смесей. Поэтому задача данного исследования состояла в получении нефтеполимерной смолы, удовлетворяющей требованиям ТУ на СИС, которые традиционно применяются в рецептуре резиновых смесей и в настоящее время закупаются по импорту.

В качестве исходного сырья для синтеза НПС была выбрана тяжелая смола пиролиза. Она представляет собой смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, олигомеров алкенилароматических углеводородов и некоторого количества асфальтенов и других высокомолекулярных соединений (таблица 1). Плотность тяжелой смолы пиролиза – 1,037 г/см³, йодное число – 25,4 г I₂/100 г.

Синтез нефтеполимерных смол осуществляли термической полимеризацией тяжелой смолы пиролиза в реакторе с мешалкой при температуре 250°C в течение 5 ч при давлении насыщенных паров 1,4–1,6 атм; число оборотов мешалки – 300 оборотов в минуту. После завершения синтеза реакцию смесь охлаждали до 120°C и выгружали из реактора. Было проведено два синтеза нефтеполимерных смол: в атмосфере азота (синтез 1) и в воздушной атмосфере

(синтез 2). Для контроля за ходом синтезов через каждые 30 мин проводился отбор проб, для которых определяли йодное число (ЙЧ) и оценивали содержание винильных групп методом ИК-спектроскопии. Определяли интенсивность полосы неплоских деформационных колебаний винильной группы в области 910 см^{-1} , которая изменялась в ходе синтеза. В качестве пика сравнения использовали полосу поглощения нафталина в области 480 см^{-1} , предполагая, что нафталин не расходуется в ходе синтеза и, следовательно, его интенсивность не изменяется. Зависимости йодных чисел (а) и отношения интенсивностей контрольных ИК-полос от времени реакции (б) приведены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что интенсивность винильных пиков снижается в ходе синтезов, что подтверждается уменьшением значений йодных чисел реакционной смеси. Стоит также отметить, что после 3 ч синтеза относительное содержание винильных групп согласно рисунку 1б не изменяется, т. е. 3 ч достаточно, чтобы прореагировали стирол и его гомологи, а ЙЧ продолжает уменьшаться, на основании чего можно предположить, что дальнейшее уменьшение ЙЧ в ходе синтеза обусловлено превращениями веществ другой природы, в частности ДЦПД и индена. Глубина протекания процесса в воздушной атмосфере больше, чем в инертной (больше снижается ЙЧ), что объясняется присутствием кислорода воздуха, который образует с мономерами пероксиды или гидропероксиды, которые нестойки и легко разлагаются на свободные радикалы, тем самым иницируя процесс полимеризации. В этой связи для ускорения полимеризации можно предложить катализ металлорганическими координационными полимерами типа Cr-MIL-101 [2, 3], которые проявляют высокую активность и селективность в реакциях мягкого окисления непредельных циклических углеводородов.

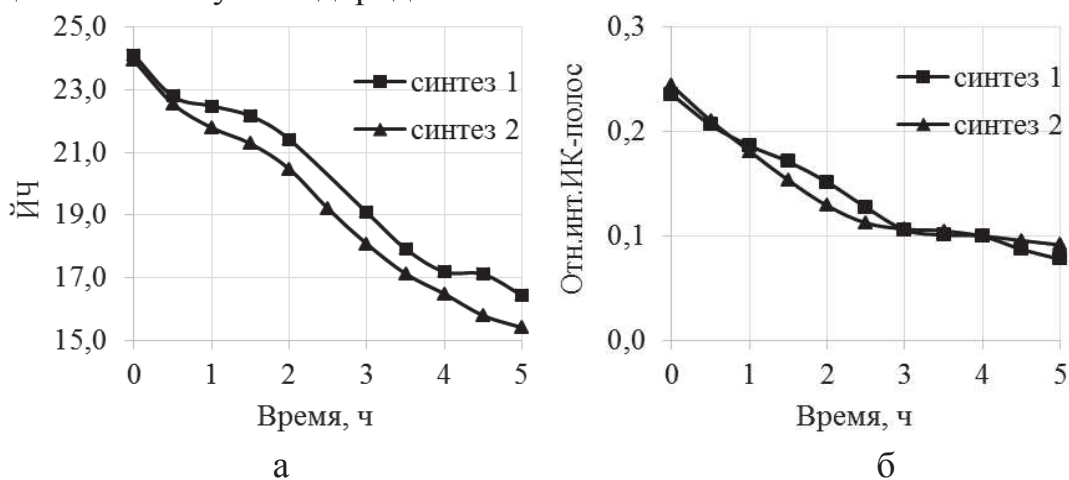


Рисунок 1 – Изменение ЙЧ (а) и интенсивности ИК-полос (б) в ходе синтезов

Так как реакционная смесь представляет собой НПС, которая растворена в непрореагировавших углеводородах, то выделение НПС осуществляли отгоном непрореагировавших углеводородов с помощью вакуумной дистилляции при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и различных температурах, осуществляя барботаж инертным газом. Для полученных образцов смол определяли температуру размягчения согласно ГОСТ 11506-73 и плотность по ГОСТ 3900-85. На рисунке 2а представлены зависимости температуры размягчения и выхода НПС от температуры перегонки, на рисунке 2б – зависимости выхода НПС и плотности от температуры размягчения. Из рисунка 2а видно, что при повышении температуры перегонки повышается температура размягчения НПС, выход ее при этом уменьшается.

Таким образом, температуру размягчения НПС можно регулировать не только условиями синтеза, но и варьируя условия перегонки реакционной смеси в процессе выделения целевого продукта.

Зависимости выхода НПС от температуры размягчения, полученные для синтезов в атмосфере азота и воздуха, близки. Плотности смол также отличаются незначительно. При этом, однако, для выделения НПС с заданной температурой размягчения из реакционной смеси, полученной в инертной атмосфере, требуется более высокая температура перегонки по сравнению с реакционной смесью, полученной в окислительной атмосфере, что может свидетельствовать о более низкой молекулярной массе отгоняемых жидких продуктов, образующихся в присутствии кислорода воздуха.

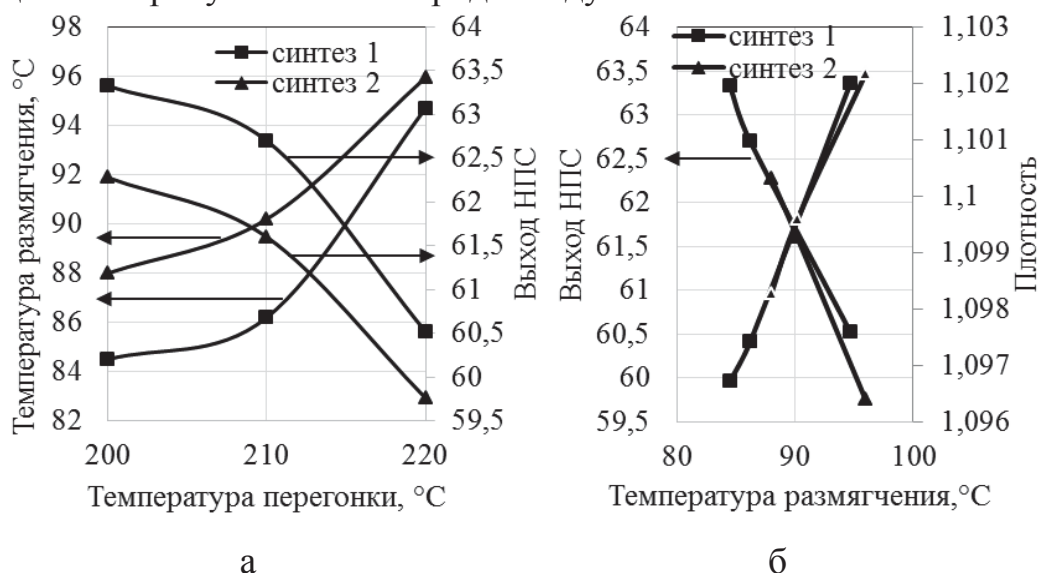


Рисунок 2 – Зависимость температуры размягчения и выхода НПС от температуры перегонки (а); зависимость выхода НПС и плотности от температуры размягчения

Свойства НПС, полученных в двух синтезах, близки, различия йодных чисел реакционных смесей обусловлены разными составами жидких фракций продуктов полимеризации. Для изучения возможного направления их применения необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, для получения НПС для шинной промышленности из тяжелой смолы пиролиза термическим способом целесообразно проводить синтез в воздушной атмосфере, так как это позволяет сократить энергозатраты на выделение целевого продукта без значительного уменьшения выхода и ухудшения свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1 Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.Г. Но, Г.М. Бутов – М.: Химия, 1999 г. – 312 с.

2 Трусов, К.И. Синтез и исследование свойств катализатора Pt/ED-Cr-MIL-101 / К.И. Трусов // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов X научно-практической конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ», 19 октября 2016 года, Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2016. – С.84.

3 Рубаха, Т. В. Синтез, свойства и применение координационных полимеров семейства MIL-101 / Т.В. Рубаха, Б.Н. Байрамгельдыев, К.И. Трусов // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов IX научно-практической конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ», 3–4 декабря 2015 года, Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2015. – С.58.

УДК 661.7(075.8)

Студ. В.И. Гращенко

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

ФЕРМЕНТЫ КАК ПРОТИТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ БУДУЩЕГО

Ферменты (энзимы) - это высокоспецифичные белки, выполняющие функции биологических катализаторов. Катализатор - это вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само в ходе этой реакции не расходуется.

Термин фермент предложен в XVII веке химиком ван Гельмонтом при обсуждении механизмов пищеварения. в 1897 году Э. Бухнер опубликовал работу «Спиртовое брожение без дрожжевых клеток», в которой экспериментально показал, что бесклеточный