

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Е.М. Осипёнок, ассист., К.И. Трусов, ассист.;
Д.В. Прищепенко, канд. техн. наук, ассист.;
А.С. Барановская, инж. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРНЫХ ТЕРПЕНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ

К числу наиболее востребованных продуктов глубокой переработки живичного скипидара относятся политерпеновые смолы [1]. Они находят применение в составе лакокрасочных, электроизоляционных и герметизирующих материалов, клеев-расплавов и клеев чувствительных к давлению. Для расширения сырьевой базы и ассортимента углеводородных смол представляет интерес сополимеризация терпеновых углеводородов скипидара с непредельными и ароматическими углеводородами жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья.

В рамках представляемой работы изучали закономерности химического взаимодействия природных терпенов со стиролом. В качестве метода синтеза углеводородных смол была выбрана полимеризация в присутствии кислотного катализатора. Методика синтеза включала следующие стадии:

- 1) приготовление жидкого каталитического комплекса путем растворения хлорида алюминия и хлорида сурьмы в толуоле;
- 2) контактирование каталитического комплекса с исходными веществами при перемешивании в жидкой фазе при заданных температуре (t) и времени реакции (τ);
- 3) разложение каталитического комплекса водой и отделение углеводородного слоя (раствора полимерных продуктов и непрореагировавших исходных веществ в толуоле);
- 4) выделение полимерного продукта (смолы) из реакционной смеси путем отгонки толуола при атмосферном давлении, а непрореагировавших мономеров и димеров исходных веществ – под вакуумом; анализ состава дистиллятов газохроматографическим методом;
- 5) характеристика смолы: определение йодного числа, средней молекулярной массы, температуры размягчения.

Методика отработана при синтезе политерпеновой смолы из обогащенного α -пиненом скипидара и полистирольной смолы из химически чистого стирола. Условия синтеза: $\text{AlCl}_3 : \text{SbCl}_3 = 2$ (мас.); $\text{AlCl}_3 : \text{мономер} = 0,05$ (мас.); мономер : растворитель = 30 : 70 (мас.); $t = 20\text{--}25^\circ\text{C}$; $\tau = 60$ мин. Результаты синтезов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход и свойства углеводородных смол

Показатель	Значение для смолы, синтезированной из	
	скипидара	стирола
Выход на загрузку, мас. %	20,7	95,7
Средняя молекулярная масса	338,3	588,3
Йодное число, г I ₂ /100 г	46,1	21,6
Температура размягчения, °С	30,5	90,6

Выход смолы при синтезе из скипидара оказался значительно меньше, чем при синтезе из стирола в аналогичных условиях. Средняя молекулярная масса и температура размягчения политерпеновой смолы также имели более низкие значения, чем соответствующие показатели полистирольной смолы. При этом степень неопределенности политерпеновой смолы, характеризуемая йодным числом, напротив, была выше, чем у полистирольной смолы. Таким образом, терпеновые углеводороды менее реакционноспособны при полимеризации по сравнению с винилароматическими углеводородами, что следует учитывать при изучении закономерностей химического взаимодействия природных терпенов с неопределенными и полиароматическими углеводородами побочных и остаточных нефтепродуктов.

Далее изучали влияние условий сополимеризации стирола и терпеновых углеводородов скипидара на выход и свойства синтетических смол методом полного факторного эксперимента. Был синтезирован ряд образцов терпеностирольных смол в присутствии каталитической системы AlCl₃/SbCl₃ при варьировании температуры (0–25°С), соотношения скипидар : стирол (1–3 : 1 мас. ч.) и концентрации мономеров в растворителе (30–50 мас. %). Путем статистической обработки результатов эксперимента получены регрессионные модели, позволяющие прогнозировать выход и свойства терпеностирольных смол в зависимости от условий синтеза. Установлено, что при повышении температуры синтеза, снижении соотношения скипидар : стирол и увеличении начальной концентрации мономеров возрастает выход смолы на 20 мас. %, повышается ее температура размягчения на 4°С. С увеличением соотношения скипидар : стирол, содержания мономеров в растворе и температуры растет йодное число смолы на 5 г I₂/100 г. Добавление стирола в качестве сомономера к терпенам приводит к неаддитивно большому увеличению выхода и снижению йодного числа смолы, но относительно слабо влияет на ее температуру размягчения. Температура размягчения смолы находится в прямой зависимости от ее средней молекулярной массы.

Все три параметра: концентрация мономеров, отношение скипидара к стиролу, температура – оказывают сильное влияние на степень конверсии терпеновых углеводородов в процессе сополимериза-

ции. При этом степень конверсии α -пинена, β -мирцена, 3-карена, дипентена и терпинолена увеличивается с повышением температуры и содержания стирола в реакционной смеси. Однако с ростом общей начальной концентрации мономеров степень конверсии терпеновых углеводородов уменьшается, что можно объяснить значительным увеличением вязкости реакционной смеси в ходе сополимеризации и, как следствие, ухудшением условий контактирования с катализаторным комплексом.

Установлено, что в условиях полимеризации терпеновых углеводородов скипидара применяемый растворитель – толуол – не является абсолютно инертным по отношению к мономерам. Так, после удаления растворителя суммарное количество непрореагировавших мономеров и продуктов полимеризации (димеров, тримеров, олигомеров) превысило первоначальную загрузку мономеров (таблица 2, опыт 1), что было обусловлено побочным алкилированием толуола терпенами. Поэтому было изучено влияние температуры реакции и природы ароматических углеводородов на степень их превращения, а также на выход и свойства олигомерных продуктов. Для этого температуру синтеза подняли до 70°C, а в качестве реакционной среды использовали толуол (опыт 2) либо смесь толуола и нафталина в массовом соотношении 2,7:1 (опыт 3), в которую последовательно вводили катализатор и скипидар.

Таблица 2 – Условия и результаты полимеризации терпеновых углеводородов скипидара при повышенной температуре и в присутствии нафталина

Показатель	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Температура синтеза, °С	25	70	70
Выход реакционной смеси (без ароматических углеводородов) на загрузку скипидара, мас. %	105,8	109,4	106,5
Выход димерной фракции на загрузку скипидара, мас. %	8,7	41,3	16,3
Выход смолы на загрузку скипидара, мас. %	21,1	39,0	46,3
Температура размягчения смолы, °С	30	35	29
Йодное число смолы, г I ₂ /100 г	68	19	25
Степень конверсии нафталина, %	–	–	26,2

Из таблицы 2 видно, что повышение температуры синтеза в среде толуола приводит к увеличению выхода димерной фракции и олигомеров (смолы) за счет более высокой степени конверсии мономеров. Наряду с этим возрастает суммарный выход реакционной смеси, включающей мономеры, что указывает на развитие реакции алкилирования толуола. Смола характеризуется более высокой температурой размягчения, но меньшим йодным числом по сравнению с продуктом полимеризации при 25°C.

Добавление к толуолу нафталина приводит к увеличению выхода целевого продукта – смолы, но при этом снижается выход димерной фракции и суммарный выход реакционной смеси по сравнению с опытом без нафталина. По-видимому, нафталин, как более реакционноспособный арен, образует каталитический комплекс с хлоридом алюминия в первую очередь и тем самым подавляет реакцию алкилирования толуола. При этом, в отличие от толуола, который дает преимущественно моноалкилпроизводные, концентрирующиеся во фракции димеров, нафталин образует диалкилзамещенные производные, которые выделяются из реакционной смеси с фракцией олигомеров (смолой), приводя к увеличению ее выхода. Смола характеризуется более низкой температурой размягчения и более высоким йодным числом по сравнению со смолой, полученной в среде толуола.

Таким образом, изменяя температуру синтеза и состав ароматического растворителя можно варьировать в широких пределах выход и свойства политерпеновой смолы за счет регулирования относительного протекания реакций полимеризации мономеров и алкилирования ими компонентов растворителя.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Радбиць А. Б., Журинова Т. А., Старостина Е. Б., Радбиць Б. А. Получение высокоплавких политерпеновых смол на основе α -пинена // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 7. – С. 1146–1150.

УДК 547.853.3

Я.М. Каток, канд. хим. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОПИРИМИДИНА

Производные пириимидина представляют собой обширный класс органических соединений, которые обладают широким спектром фармакологической активности, что позволяет рассматривать ядро пириимидина в качестве перспективного инструмента для разработки новых биологически активных соединений.

В медицинской практике производные пириимидина известны как противовирусные (ацикловир), психотропные (фенобарбитал), антимикробные, противогрибковые и противопаразитарные (сульфазин,