

С.В. Хомко, В.М. Беднов, Э.М. Бабенко, С.А. Бедеров

## ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Синтетические смолы, получаемые из продуктов вторичной переработки нефти, находят все большее применение в промышленности и строительстве [1].

Сложность состава нефтеполимерных смол создает огромные трудности при изучении их химической природы. Ценную информацию о групповом составе сложных смесей дает молекулярная спектроскопия.

В настоящей работе изучали структурно-групповой состав смол, полученных окислительной поликонденсацией тяжелых жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций методом ИК-спектроскопии.

Индивидуальные спектральные характеристики как тяжелых продуктов пиролиза, так и полученных из них смол взаимно перекрыты и образуют фон спектра, а полосы поглощения соответствуют определенным структурным группам, присутствующим в исследуемых образцах (рис. 1).

В качестве характеристических использованы полосы поглощения с частотами 725, 880, 1600, 1700  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями  $\text{CH}_2$  групп в полиметиленовых цепочках, нафтеновых и ароматических структур и элементов, содержащих карбонильные группы, соответственно [2]. Относительное содержание этих структур оценивалось по величине оптической плотности, измеряемой в максимуме соответствующей

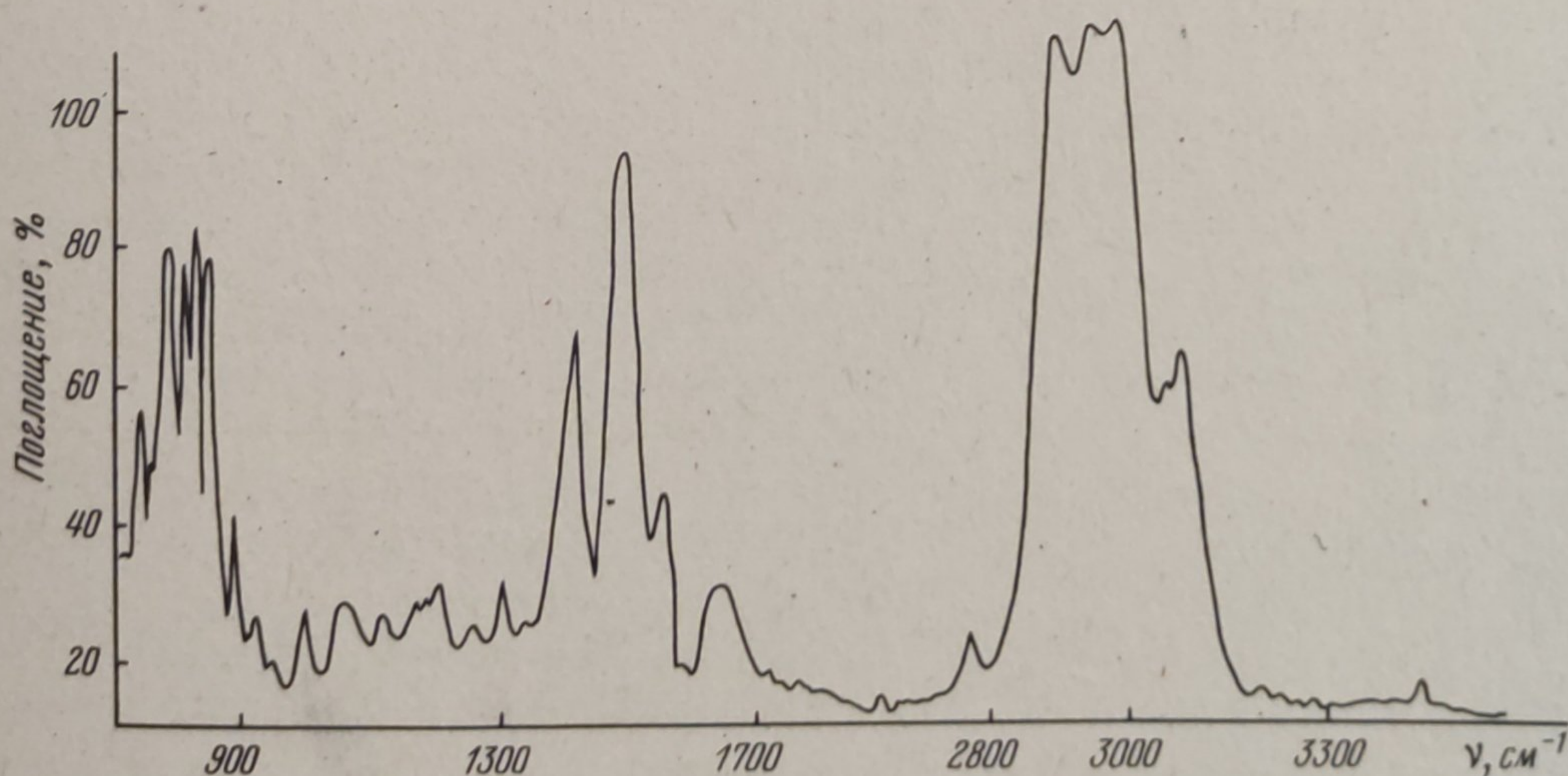


Рис. 1. ИК-спектр нефтеполимерной смолы

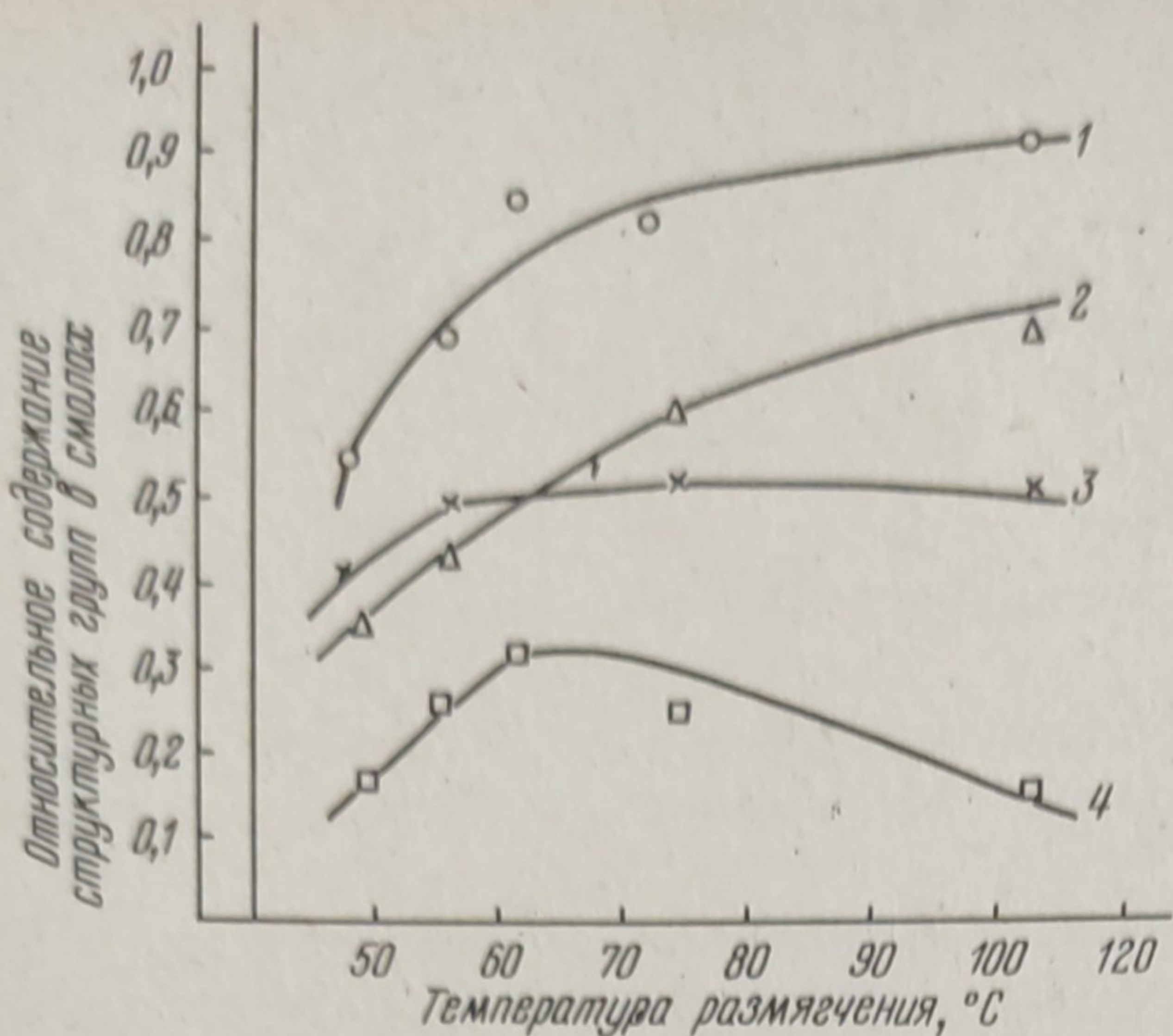


Рис. 2. Изменение относительного содержания структурных групп нефтеполимерных смол в зависимости от глубины окисления: 1—метиленовые цепи; 2—ароматические структуры; 3—кислородные структуры; 4—нефтенные структуры

ших полос поглощения, отнесенной к полосе  $1466 \text{ см}^{-1}$  [3]. Эта полоса выбирается в качестве эталонной, поскольку поглощение в этой области обусловлено СН-колебаниями различных углеводородных групп.

ИК-спектры снимали на автоматическом спектрофотометре ИР-10 в области частот поглощения  $400-2000 \text{ см}^{-1}$  с призмами из KBr и NaCl. Образцы готовили в виде пленок из 10%-го раствора хлороформа. Установлено, что изменение содержания структурных элементов нефтеполимерных смол определяется глубиной окисления сырья. На рис. 2 представлена зависимость изменения оптических плотностей выбранных характеристических структур от температуры размягчения нефтеполимерных смол. Исследования показали, что наиболее значительные изменения в ИК-спектрах исследованных образцов претерпевают полосы поглощения с частотами  $1600$  и  $1700 \text{ см}^{-1}$ . Повышение интенсивности указанных полос свидетельствует о постепенном накоплении ароматических и карбонильных структур в смолах. Увеличение относительного содержания бензольных колец в циклах указывает на дегидрогенизационный характер реакций, протекающих при термической обработке воздухом тяжелых жидких продуктов пиролиза (рис. 2, кривая 2).

С увеличением глубины окисления доля кислородсодержащих функциональных групп сначала резко, потом медленно растет (кривая 3); это связано, по-видимому, с тем, что при высоких температурах происходят реакции не только присоединения кислорода, но и конденсации молекул.

Относительная оптическая плотность, характеризующая содержание нефтенных структур, изменяется скачкообразно (кривая 4). Вероятно, в начальной стадии происходит формирование нефтенных циклов за счет циклизации деалкилированных боковых цепей, затем — дегидрогенизации нефтенных колец с образованием ароматических структур.

Повышение интенсивности полос поглощения с частотой  $725 \text{ см}^{-1}$  согласуется с данными [2,4], которые объясняют появление углеводородов с

более длинными метиленовыми цепочками, сшивкой боковых цепей, образующихся в результате дегидрирования (кривая 1).

Распределение структурных элементов позволяет предположить основные направления процесса получения нефтеполимерных смол: в начальный момент окислительной обработки образуются кислородсодержащие соединения, а затем развиваются реакции дегидрирования и поликонденсации.

#### Литература

1. В.С. Алиев, Н.Б. Альтман. Синтетические смолы из нефтяного сырья. М., 1965.
2. Н.А. Глотова, М.Л. Купершмидт, В.М. Кирюшина, Д.Д. Сурмели. Химия и технология топлив и масел, 1, 59, (1973).
3. М.А. Глотова, М.Л. Купершмидт, В.М. Кирюшина. Тр. Союздорнии. М., 40, 119 (1971).
4. Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., 1955.