

3. Лаушкин, А.В. Теоретические аспекты изменения щелочного числа моторного масла при работе силовой установки / А.В. Лаушкин, А.А. Хазиев // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. Том 1. – Пермь, ПНИПУ, 2014. – С. 88–94.

УДК 662.749.319+665.948.1:66.095.26-097

**Осипёнок Е.М., Прищепенко Д.В., Барановская А.С.,
Юсевич А.И., Войтов И.В.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ТЯЖЕЛОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ И ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА

Синтетические углеводородные смолы широко используются для модификации свойств полимерных композиций при изготовлении клеев, типографских красок, лакокрасочных покрытий, полупроницаемых мембран и материалов для дорожной разметки. Важнейшей областью применения углеводородных смол является производство резин, в составе которых они выполняют функции мягчителей и пластификаторов, повысителей клейкости, упрочняющих и диспергирующих добавок [1].

Углеводородные смолы представляют собой аморфные термопластичные низкомолекулярные полимеры, важнейшей характеристикой которых является температура размягчения ($t_{\text{разм}}$), которая для большинства применений должна быть не ниже 70–80 °С. Получают их из непредельных углеводородов методами термической или каталитической полимеризации. Традиционным источником мономеров для синтеза углеводородных смол являются жидкие фракции продуктов пиролиза нефтяного сырья. Вместе с тем в связи с глобальными «зелеными» инициативами, общественным запросом на экологически чистые процессы и попытками сократить количество отходов за счет рециклинга и биоразложения материалов в последнее время для синтеза полимеров приобрело особую актуальность использование молекул биологического происхождения. В этом смысле идеальными исходными веществами для получения углеводородных смол являются терпены, выделяемые из скипидара. В настоящее время разработаны методы, позволяющие с высоким выходом синтезировать высокоплавкие политерпеновые смолы из индивидуальных терпенов, например, α -пинена [2]. Однако полимеризация скипидара, представляющего собой

смесь терпенов, без их предварительного разделения обычно приводит к смолам с невысокой температурой размягчения ($< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поэтому представляло интерес изучить возможность получения высокоплавких углеводородных смол совместной полимеризацией скипидара и жидких фракций продуктов пиролиза нефтяного сырья.

В качестве сырья были выбраны скипидар живичный производства ОАО «Лесохимик» (табл. 1) и тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (табл. 2). Непосредственно полимеризации подвергали фракцию тяжелой смолы пиролиза, выкипающую до $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 3).

Таблица 1 – Характеристика скипидара

Показатель	Значение
Плотность при 20°C , кг/м^3	859
Показатель преломления n_D^{20}	1,466
Кислотное число, мг КОН/1 г	0,16
Доля отгона до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, об. %	92,5
Доля нелетучего остатка, мас. %	0,2
Содержание терпенов, хромат. %:	
- α -пинена	51,5
- β -пинена	0,8
- β -мирцена	2,4
- каренов	30,4
- дипентена	4,1
- терпинолена	3,9

Таблица 2 – Характеристика тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Значение
Плотность при 20°C , кг/м^3	1042
Вязкость при 50°C , $\text{мм}^2/\text{с}$	13,46
Содержание серы, ppm	1300
Йодное число, $\text{г I}_2/100\text{ г}$	57,0
Доля отгона до 340°C , мас. %	54,0

Таблица 3 – Характеристика фракции $\leq 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Значение
Плотность при 20°C , кг/м^3	980
Показатель преломления n_D^{20}	1,5765
Средняя молекулярная масса	129,0
Йодное число, $\text{г I}_2/100\text{ г}$	60,0
Содержание фракций, мас. %:	
- преднафталиновой ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$)	19,8
- нафталиновой ($200\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$)	40,1
- метилнафталиновой ($230\text{--}245\text{ }^{\circ}\text{C}$)	9,6

Углеводородные смолы синтезировали в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса при температурах минус 20 и плюс 20 °С. Предварительно готовили каталитический комплекс, для чего в круглодонную колбу с обратным холодильником загружали 75,0 г толуола, 3,750 г $AlCl_3$, 1,875 г $SbCl_3$ и перемешивали смесь при 80 °С до полного растворения осадка. Каталитический комплекс охлаждали до температуры синтеза и добавляли к нему по каплям при перемешивании 75,0 г скипидара, либо дистиллята тяжелой смолы пиролиза, либо их смеси в массовом соотношении 1:1. После загрузки сырья продолжали перемешивание реакционной смеси в течение 3 ч.

Для разложения каталитического комплекса в реакционную колбу вносили воду и соляную кислоту и после перемешивания переносили содержимое колбы в делительную воронку, где отделяли углеводородный слой и тщательно промывали его водой. От углеводородного слоя отгоняли толуол при атмосферном давлении, затем – непревращенные мономеры и димеры под вакуумом. Определяли выход смолы, ее температуру размягчения, йодное число и среднюю молекулярную массу (рис.).

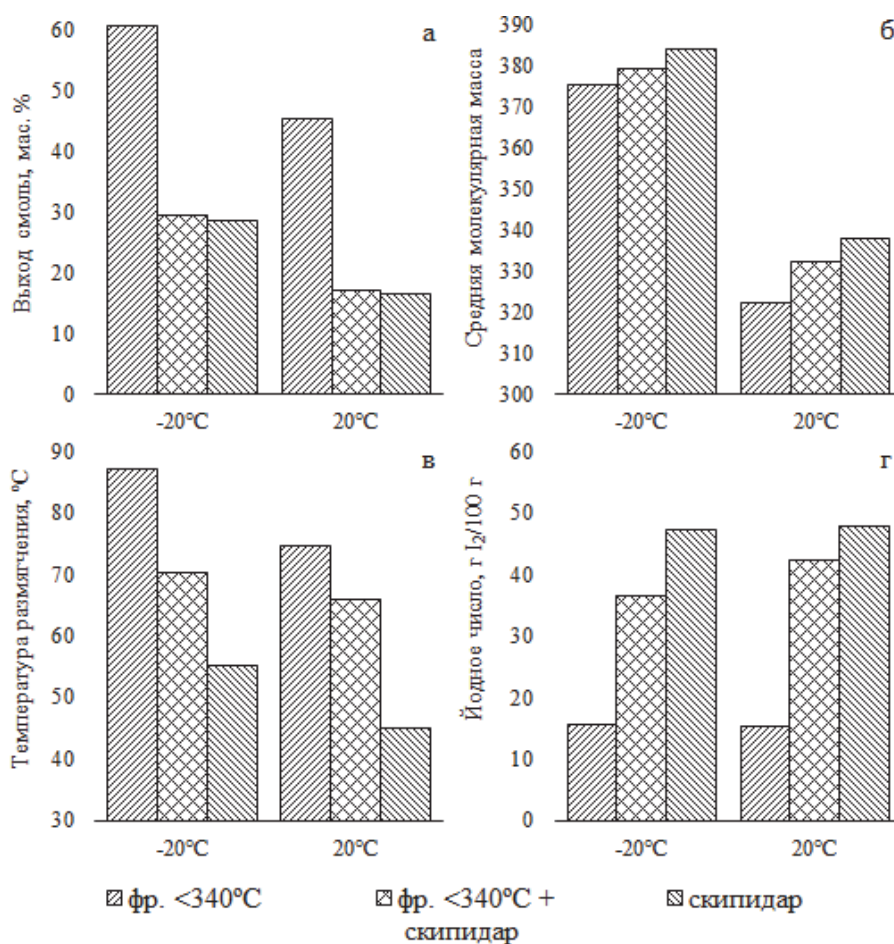


Рисунок – Зависимости выхода и свойств углеводородных смол от вида сырья и температуры синтеза

Выход углеводородных смол при полимеризации дистиллятной фракции тяжелой смолы пиролиза оказался в 2,1–2,8 раза выше, чем при полимеризации скипидара. При полимеризации смесового сырья наблюдалось неаддитивно большое снижение выхода углеводородной смолы по сравнению с полимеризацией чисто пиролизной фракции. По-видимому, скипидар оказывает дезактивирующее действие на каталитический комплекс хлорида алюминия и толуола. Возможно, диеновые углеводороды типа β -мирцена образуют с $AlCl_3$ новый, термодинамически более стабильный и каталитически менее активный комплекс.

Судя по молекулярной массе полученных продуктов, углеводородные смолы, независимо от вида сырья, состоят преимущественно из тримеров исходных молекул. При этом полимеризация скипидара совместно с жидкими продуктами пиролиза нефтяного сырья позволила получить смолы с температурой размягчения выше $70\text{ }^\circ\text{C}$ при сохранении высокого йодного числа (36–42 г $I_2/100\text{ г}$). Такие ненасыщенные углеводородные смолы востребованы в производстве лакокрасочных материалов.

С понижением температуры синтеза от 20 до минус $20\text{ }^\circ\text{C}$ выход углеводородных смол возрастает в 1,3–1,8 раза, причем большее увеличение выхода наблюдается при полимеризации скипидара. Меньшая температура синтеза приводит к большей молекулярной массе продуктов полимеризации прежде всего за счет уменьшения содержания остаточной димерной фракции в смоле. Последнее обстоятельство способствует увеличению температуры размягчения смол на $5\text{--}12\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от вида сырья. Существенно, что при этом йодное число смол снижается незначительно.

Таким образом, сополимеризацией скипидара с дистиллятными фракциями тяжелой смолы пиролиза можно получать углеводородные смолы с различными сочетаниями температуры размягчения и йодного числа под конкретное применение.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Barlow F.W. Rubber compounding: principles, materials, and techniques. – CRC Press, 2018.
2. Радбиль А.Б., Журинова Т.А., Старостина Е.Б., Радбиль Б.А. Полимеризация альфа-пинена в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса // Химия растительного сырья. – 2004. – №4. – С. 39–48.