

Д.Б. Кічура, З.Г. Піх  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ВПЛИВ ПРИРОДИ КОМОНОМЕРУ НА РЕАКЦІЮ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ МОНОМЕРІВ ФРАКЦІЇ C<sub>5</sub>

© Кічура Д.Б., Піх З.Г., 2012

Розглянуто реакції циклоприєднання основних вуглеводнів фракції C<sub>5</sub>, досліджено вплив природи комономеру на реакційну здатність. Як дієнофіл вибрано малеїновий ангідрид, визначено вплив умов проведення процесу та встановлено основні закономірності.

**Ключові слова:** мономер, циклопентадієн, малеїновий ангідрид, олігомеризація.

In this paper an approach to reactions cyclization hydrocarbons of fraction C<sub>5</sub> the influence of the nature of comonomer on reactivity reach have been investigated. The choice maleinic anhydride such as active agent, the major features have been established and influence conditions of the process have been determined.

**Key words:** monomer, cyclopentadien, maleinic anhydride, olygomeriztion.

### Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями

Протягом багатьох десятиліть формувались основні принципи радикальних процесів ненасичених сполук, на основі яких розроблено більшість промислових виробництв. Незважаючи на це, інтерес до радикальних процесів не зник і сьогодні та постійно зростає, оскільки змінюється сировинна база, є багато відходів промислових підприємств, які ніяк не можуть знайти гідного кваліфікованого застосування та приносити більше користі, ніж шкоди. Зараз у радикальних процесах ефективно стали застосовувати різні за природою ініціатори, які під час проведення процесу можуть виконувати не лише функцію ініціювання ланцюга, а й частково регулювати та керувати ним, тобто робити його більш прогнозованим. Такими властивостями володіють спряжені дієни, які не потребують ініціюючих систем. Найцікавішими для досліджень є мономерні системи з реакційноздатними функціональними групами на основі малеїнового ангідриду (МА). Останній найефективніше використовується для одержання оліго- та полімерних матеріалів із заданими фізико-хімічними характеристиками. Джерелом таких полі функціональних мономерів є фракція C<sub>5</sub> рідких продуктів піролізу чи крекінгу нафти та її фракцій.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

Одним із способів отримання реакційноздатних олігомерів на основі дешевої й доступної сировини залишається радикальна олігомеризація. Фракція C<sub>5</sub> концентрує в собі цінні дієнові мономери: ізопрен до 20 %, піперилєн до 10 %, циклопентадієн (ЦПД) і метил-ЦПД до 25 % [1 – 3]. Температури кипіння компонентів фракції C<sub>5</sub> дуже близькі, і вилучити індивідуальні вуглеводні важко. У деяких країнах розроблені комплексні схеми переробки цієї фракції, за допомогою яких можна отримати цінні мономери.

Літературні джерела свідчать, що під час одержання вуглеводневих олігомерів на основі фракції C<sub>5</sub> використовують реакцію дієнового синтезу, яку ще називають реакцією Дільса – Альдера. Склад фракції сприяє тому, що процес проходить вже при кімнатній температурі, тому фракцію C<sub>5</sub> варто зберігати при понижених температурах максимум до + 5 °С, оскільки реакція має

незворотний характер. Утворення інших продуктів димеризації відбувається повільніше, ніж для ЦПД – процес вивчено і детально описано у літературі [4, 5]. У дослідженнях як мономер з функціональною групою використовують МА, який має високу реакційну здатність, застосовується у виробництві полімерів різного типу, присадок, хімікатів тощо. Зокрема значна частина МА припадає на виробництво пластмас – це поліефірні й алкідні смоли, з його застосуванням створюють поверхневі алкідні покриття з підвищеною ударною в'язкістю та тривалим терміном використання.

**Мета роботи:** розглянути вплив природи реакційноздатних мономерів фракції  $C_5$  у реакціях циклопрієднання.

### Експериментальна частина

Олігомеризацію основних мономерів фракції  $C_5$  вивчали на модельних сумішах у розчиннику. Процес проводили в термостатованому реакторі з нержавіючої сталі у середовищі аргону. Кінетичні особливості визначали, використовуючи інструментальні методи аналізу: газорідинну хроматографію та ІЧ – спектроскопію.

### Обговорення результатів

Основні кінетичні закономірності вивчали, застосовуючи процес термічної олігомеризації та основні реакційноздатні вуглеводні фракції  $C_5$ . Для визначення особливостей проведення процесу спочатку розглянули модельну суміш на основі ЦПД, ізопрену, піперилену, як розчинник використали гексан. Модельна суміш мала склад ізопрен (1), піперилен (2), ЦПД (3) у кількості по 20 % мас. кожний, решта – розчинник. Вивчали вплив температури в інтервалі 313 ... 353 К і тривалості процесу. Як видно з рис. 1, ізопрен має найвищий ступінь перетворення в середньому, дещо менший – піперилен і найнижчі показники у ЦПД, незважаючи на те, що вихідні мономері взято в такій самій кількості для модельної суміші. Щодо температури процесу, то у всьому інтервалі температур конверсія мономерів зростає безперервно, хоча для ізопрену є більш прямолінійна залежність, особливо в часовому проміжку 30–90 хв, після 120 хв проведення процесу конверсія змінюється неістотно, що свідчить про недоцільність так довго проводити процес. Температура більше впливає на реакцію взаємодії піперилену, оскільки різниця у конверсії найбільша – 7 ... 11 %. Вплив тривалості та температури на процес взаємодії з ЦПД виявився найменшим у такій модельній суміші. Вихід цільового олігомеру знаходиться в межах 15 ... 36 %. Щодо природи розчинника: при 353 К додатково застосували, крім гексану, толуол і циклогексан, конверсія мономерів мало залежить від природи розчинника: найменші значення отримали з толуолом, найвищі показники у присутності гексану, ще вищі циклогексану.

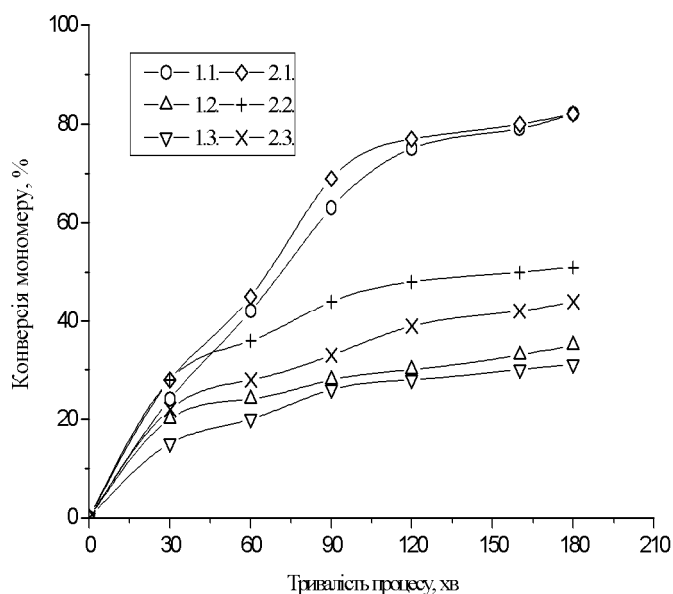


Рис. 1. Вплив температури та тривалості процесу на конверсію мономерів:  
1 – 313 К; 2 – 353 К; 1 – ізопрен; 2 – піперилен; 3 – ЦПД

На рис. 2 зображено модельну трикомпонентну систему ЦПД (1) 20 %, ізопрен (2) 15%, піперилен (3) 10 %, розчинник гексан. Вибраний склад мономерів близький до того, що міститься у фракції  $C_5$ . Підвищення температури з 313 до 353 К найбільше впливає на піперилен, конверсія якого інтенсивно зростає в перші 60–90 хв і на 180 хв становить 32–44 %. Щодо ізопрену, то збільшення конверсії при 313 К є спочатку активнішим, потім повільнішим: 120 хв для 353 К конверсія змінюється прямопропорційно і після 120 хв – лише на 1–3 %. ЦПД як основний мономер, якого найбільше у суміші, реагує як у попередніх експериментальних дослідженнях: ступінь перетворення його підвищується, але порівняно з ізопреном і піпериленом залишається меншим. Застосувавши хроматографічні дослідження, встановили, що одержані олігомери представлені в основному коолігомерами ЦПД з ізопреном та піпериленом, відповідно, тобто реакції циклізації відіграють визначальну роль, олігомери мають доволі ненасичений характер. Підвищення температури збільшує швидкість реакції циклізації з ізопреном і піпериленом, вміст димеру ДЦПД при цьому зменшується, за даними хроматографічних досліджень. Вихід олігомерів знаходиться в межах 15–39 %, ненасиченість олігомеру зменшується порівняно з початковою сумішшю і має прямо пропорційний характер, а густина знаходиться в межах 745–775 кг/м<sup>3</sup>.

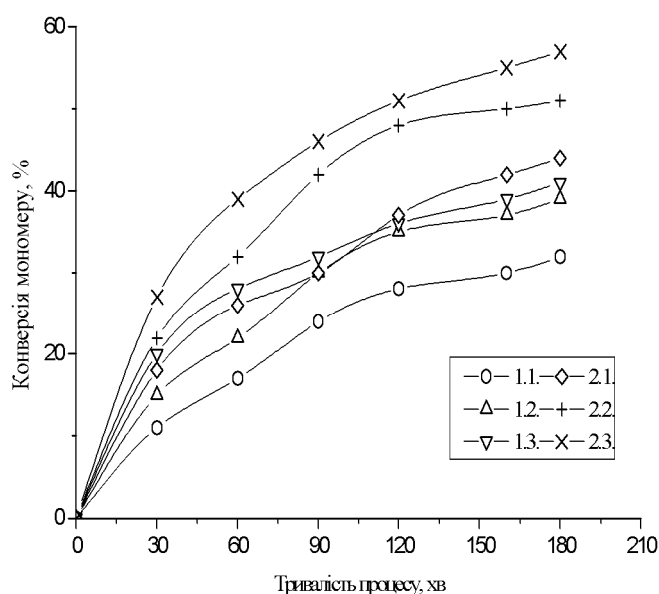


Рис. 2. Залежність конверсії трикомпонентної системи від тривалості процесу:  
1 – 313 К; 2 – 353 К; 1 – ЦПД, 2 – ізопрен, 3 – піперилен

Наступну серію дослідів проводили на модельній системі МА (1) 15 %, ЦПД (2) 20 % та ізопрен (3) 15 %. Введення ланок МА у структуру вуглеводневого олігомеру покращує його адгезійні характеристики та робить еластичнішим. МА найчастіше використовують для синтезу вуглеводневих олігомерів; достеменно досліджена низка основних мономерів, таких як: етилен, стирол, вінілацетат, інші олефіни та естери, співолігомеризація з яким має такі особливості: здатність до утворення стереорегулярного олігомеру; здатність швидко вступати в реакцію з утворенням радикалу з високою реакційною здатністю; пригнічення олігомеризації в розчинниках з високою донорною здатністю; спонтанне ініціювання у деяких специфічних системах [5]. Конверсія МА найбільше зростає у перші 60 хв і становить 69–73 %, а в подальші 120 хв проведення процесу збільшується лише на 10–15 %. Для ЦПД та ізопрену ступінь перетворення набагато менший і сягає 42–53 і 39–41 %, відповідно. Аналізуючи вплив тривалості процесу мономерів, з рис. 3 видно, що в перші 90 хв взаємодія відбувається інтенсивніше, а далі швидкість реакції уповільнюється і після 120 хв мало впливає на конверсію мономерів. Більший ступінь перетворення ЦПД порівняно з ізопреном можна пояснити його більшим вмістом в реакційній суміші і кращою взаємодією з МА як активним дієнофілом задля утворення циклічних структур. Вихід цих олігомерів становить 36–48 %.

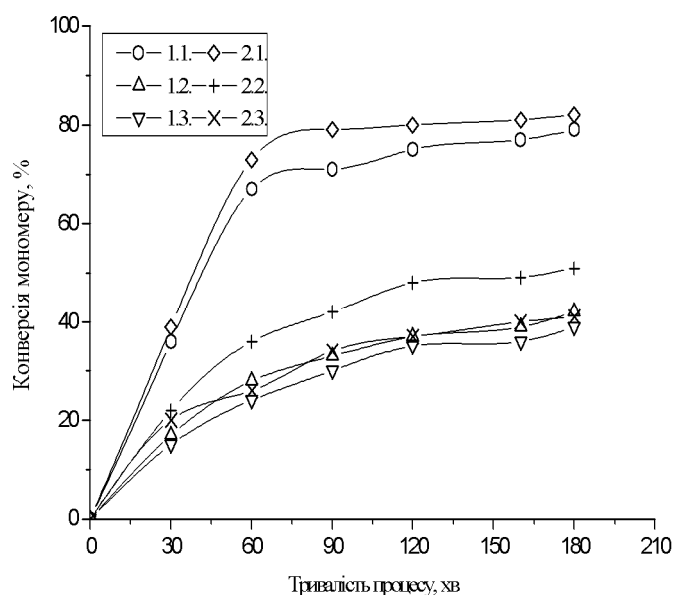


Рис. 3. Залежність конверсії трикомпонентної системи від тривалості процесу:  
1 – 313 К; 2 – 353 К

З використанням МА можна отримати твердіший олігомер з хорошими фізико-хімічними характеристиками та вищим виходом. На реакцію циклізації впливає насамперед природа вихідного мономеру, а потім умови проведення процесу. Синтезований олігомер аналізували методами ІЧ – спектроскопії для встановлення ймовірного якісного функціонального складу. Деформаційні коливання  $\delta(=CH)$   $750, 710 \text{ см}^{-1}$ , а також симетричні  $1600\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  та асиметричні  $1650\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$ , як правило, найхарактерніші валентні коливання спряжених циклічних дієнів. Валентні коливання подвійного зв'язку підтверджуються інтенсивною смугою  $1650\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  зв'язки олефінів  $\nu(C=C)$ . Щодо малеїнізованих олігомерів є характерна смуга поглинання в області  $1870\text{--}1780 \text{ см}^{-1}$  ( $C=O$ ),  $1235 \text{ см}^{-1}$  деформовані асиметричні ( $C-O$ ) та  $1070 \text{ см}^{-1}$  валентні ( $-C-O-C-$ ) коливання характерні для ангідридних груп саме МА.

### Висновки

Важливим моментом досліджень електрофільного приєднання, що відбувається за внутрішньомолекулярної участі, є природа мономеру та наявність у структурі, крім ненасичених, інших функціональних груп. У роботі синтезовано модельні суміші заданого складу, які є прозорими, еластичними олігомерами, мають доволі ненасичений характер і циклічну структуру, особливо за участі МА.

1. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Мананкова А. А., Бондалетов В. Г., Джумаева Т. Б. *Исследование полимеризации дициклопентадиеновой фракции с использованием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и солей переходных металлов, никеля и кобальта // Материалы Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007".* – Уфа (РФ) – С. 240 – 241. 3. Кічура Д. Б. *Одержання реакційноздатних олігомерів на основі фракції C5 рідких продуктів піролізу // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2010. – № 667. – С. 141 – 145. 4. Вассерман А. *Реакция Дильса – Альдера.* – М.: Мир, 1968. – 133 с. 5. Федтке М. *Химические реакции полимеров.* – М.: Химия, 1990. – 151 с.