

Г.М. Рипка, І.Є. Никулишин, Л.І. Шевчук, З.Г. Піх
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ

© Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Шевчук Л.І., Піх З.Г., 2009

Відомо, що рідкі продукти піролізу вуглеводневої сировини є відпадками нафтохімії. Проте ці побічні продукти містять аліфатичні вуглеводні, моноолефіни, циклічні діолефіни, ароматичні сполуки. Вказані мономерні є сировиною для синтезу аліфатичних, ароматичних та кополімерних смол. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено склад синтезованих полімерів. Встановлено взаємозв'язок їх властивостей та структури.

As is know liquid products of pyrolysis processes there are wastes of petrochemistry. This by-products contain aliphatic compounds, cyclic diolefins, monoolefins and aromatic compounds. Monomers are raw materials for the production of aliphatic, aromatic and copolymer petroleum resins. The structure of of the synthesized polymers were studed by IR-spectroscopy. The interrelation between synthesized polymers properties and their structure is determined.

Постановка проблеми. В сучасних умовах розвитку хімічної промисловості особливого значення набуває проблема утилізації відходів виробничих процесів. Відпадки нафтохімії – фракції рідких продуктів піролізу (РПП) етиленових виробництв – це вторинні продукти, що містять реакційноздатні мономери. Існує потреба їх цілеспрямованого використання. Одним із напрямів вирішення цього завдання є виробництво на основі вказаних відходів аліфатичних, ароматичних та коолігомерних нафтополімерних смол (НПС). При цьому економічно ефективним є як виробництво власне НПС, так і використання їх у різноманітних галузях промисловості для заміни дорогих продуктів природного походження. Варто зазначити, що склад нафтополімерних смол зумовлює їх властивості, а, отже, і можливість подальшого застосування. Тому встановлення складу синтезованих продуктів є важливим науковим та практичним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для дослідження орієнтовного складу синтезованих на основі відпадків нафтохімічних виробництв полімерів здійснюють ІЧ-спектроскопічні дослідження. Відомо [1], що збільшення вмісту стиролу сприяє покращенню кольору та зростанню молекулярної маси НПС, але при цьому зменшується їх ненасиченість та погіршується сумісність з окисдованими оліями. Дициклопентадієн (ДЦПД) зумовлює ненасичений характер НПС, але одночасно погіршує колір та зменшує молекулярну масу олігомеру. Збільшення вмісту α -метилстиролу та індену, навпаки, сприяє зростанню молекулярної маси НПС, але при цьому погіршується її колір. З усіх компонентів, що входять до складу НПС, тільки олігоінден (повністю) та олігоциклоінден (при вмісті до 80 % мас.) сумісні з оліями. Решта компонентів – практично не сумісні.

Оскільки сировина для синтезу НПС є складною сумішшю вуглеводнів, вивчення перебігу полімеризації та встановлення структури синтезованих продуктів є достатньо складним завданням. Проте, оскільки склад нафтополімерних смол зумовлює їх властивості і можливість подальшого застосування, вивчення структури попередньо синтезованих [2-4]НПС є актуальним.

Мета роботи. Метою роботи було вивчення структури полімерних продуктів методом ІЧ-спектроскопії, який дає можливість контролювати зміну відомих та виникнення нових функціональних груп та зв'язків компонентів під час їх взаємодії.

Експериментальна частина. З метою встановлення структурних особливостей синтезованих НПС проводили дослідження зразків з використанням ІЧ-спектроскопії. Для цього були зняті такі спектри:

- ІЧ-спектри вихідних фракцій C₅ і C₉, скипидару;
- каталітичних комплексів;
- зразків НПС I – VI, одержаних олігомеризцією ненасичених мономерів, що містяться у вихідних продуктах, у присутності різних каталітичних систем.

Сировина, умови одержання та характеристики досліджуваних смол подані у таблиці. Інтерпретацію ІЧ-спектрів проводили, використовуючи літературні дані [5–7].

У спектрі вихідної фракції C₉ спостерігається смуга поглинання 3040 cm^{-1} середньої інтенсивності, що відображає валентні коливання С–Н-зв'язків (ν_{C-H}) в алкенах RCH=CHR' цис- та транс- конфігурації. Виявлені також смуги поглинання в області 2960...2916 cm^{-1} , що можуть бути віднесені до ν_{AS} (CH₃) валентних коливань та в області 2950...2916 cm^{-1} , характерні для ν_{AS} (CH₂). Смуги поглинання у вищевказаній області спостерігаються також у досліджуваних зразках НПС, проте їх інтенсивність є дещо меншою. В ІЧ спектрах фракції C₉ і НПС присутні також інтенсивні смуги поглинання в області 2870...2845 cm^{-1} , які належать до валентних коливань ν_S (CH₂).

У спектрах зразків НПС спостерігаються інтенсивні смуги поглинання при 1470...1480 cm^{-1} , що характеризують валентні та деформаційні коливання в –CH₂ групах. Смуги поглинання при 1365-1370 cm^{-1} , котрі відображають деформаційні коливання С-Н-зв'язків в –CH₃-групах, спостерігаються в усіх спектрах і мають низьку інтенсивність. Звідси можна зробити висновок, що вміст металних груп в синтезованих НПС значно менший за вміст метиленових груп.

Сировина та умови одержання досліджуваних смол

№ з/п	Сировина та умови	Зразок смоли							
		I		II		III	IV	V	VI
1.	Сировина	Фракція C ₉		Фракція C ₉		Фракція C ₉	Фракція C ₉	Фракція C ₅	Фракція C ₅ + скипидар
2.	Каталізатор	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ +AlCl ₃ :A B:HCl		BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ +AlCl ₃ :HCl		AlCl ₃ :AB: CH ₃ COO C ₂ H ₅	AlCl ₃ : CH ₃ COOC ₂ H ₅ :C ₆ H ₄ (C H ₃) ₂	AlCl ₃ : CH ₃ COOC ₂ H ₅ :C ₆ H ₄ (C H ₃) ₂	AlCl ₃ : CH ₃ COO C ₂ H ₅ : C ₆ H ₄ CH ₃
3.	Температура реакції, K	323	353	323	353	353	353	293	303
4.	Тривалість олігомеризації, год	2.5	2.5	2.5	2.5	3	3	0.75	2
5.	C _K , % мас.	1.5	3.0	1.5	3.0	3	3	1	1
6.	Вихід НПС, % мас.	58.0		50.6		36.0	57.4	31.2	30
7.	Густина олігомеризату, кг/м ³	982		972		960	980	730	775
8.	Бромне число, гBr ₂ /100г	30.4		37.4		38.0	32.9	36.0	67.4
9.	Молекулярна маса	1220		1110		1220	1370	1550	2700
10	Температура розм'якшення, K	348		358		373	341	357	357
11	Колір НПС, мгJ ₂ /100см ³	20-40		80-100		80	100	30	100

У ІЧ-спектрах НПС I-IV (таблиця) спостерігаються смуги поглинання 1485 см^{-1} , що відображають скелетні коливання ароматичного циклу. Смуги поглинання середньої інтенсивності 3090 см^{-1} та 2910 см^{-1} можуть бути викликані валентними коливаннями СН-зв'язків в ароматичному кільці ν (-С-Н). Інтенсивні смуги поглинання при 3030 см^{-1} та 2910 см^{-1} вказують на присутність в спектрах смол, синтезованих каталітичною олігомеризацією, сполук з подвійними – С=С– зв'язками. В ІЧ-спектрах досліджуваних смол та фракції С₉ виявлені смуги поглинання $1590\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ (ν (С-С)), що характеризують діє нові сполуки >С=С–Аг, проте інтенсивність цих смуг у зразках НПС – слабка. В області $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ спостерігаються слабкі смуги поглинання, які можуть бути викликані як деформаційними коливаннями вуглеводневого скелету молекул НПС, так і деформаційними коливаннями в групах з подвійним олефіновим зв'язком.

Висновки. Отже, аналізуючи ІЧ-спектри синтезованих НПС, можна зробити висновок про те, що в них переважно присутні ароматичні, олефінові, моно- та дизаміщені сполуки. Також можливим є вміст сполук з >С=С< зв'язками. У смолах на основі фракцій С₅ РПП дизельного пального та терпенових вуглеводнів скипидару виявлені сполуки монотерпену, що підтверджують припущення щодо його олігомеризації в умовах проведення процесу каталітичної полімеризації мономерів.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с. 2. Рыпка А.М., Никитишин Е.Ю., Ныкульшин И.Е., Пих З.Г. Каталитические комплексы – катализаторы процесса синтеза алифатических нефтеполимерных смол // Тезисы докл. III Международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”, 17-19 апреля 2007 г. – Санкт-Петербург, 2007. – С.55. 3. Рыпка А.М., Ныкульшин И.Е., Пих З.Г. Получение смол из олефинсодержащих фракций пиролиза дизельного топлива // Тезисы докл. Международной научно-практической конференции “Нефтегазопереработка и нефтехимия - 2007”, 22 мая 2007 г. – Уфа (Россия), 2007. – С.236–237. 4. Рыпка Г.М., Никульшин И.Е., Кичура Д.Б., Пих З.Г. Поиск оптимального катализатора для синтеза нафтополимерных смол // Тезисы докл. Международной научно-практической конференции „Современные направления теоретических и прикладных исследований”, 15–25 марта 2008 г. – Одесса, 2008. – С.16–18. 5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Под ред. Мальцева А.А. – М.: Мир, 1977. – 590 с. 6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 215 с. 7. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.