

7. Купцов А.Х., Жилин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
8. Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В. Исследование продуктов каталитического гидрирования этан-этиленовой фракции продуктов пиролиза в качестве полимерных пленкообразующих материалов // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 50–51.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 542 с.
10. Фитерер Е.П. Получение нефтеполимерных смол с использованием каталитических систем на основе хлоридов титана и алюминийорганических соединений: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2006. – 180 с.
11. Пленкообразующая композиция: пат. 2265635 Рос. Федерация. № 2004114653; заявл. 13.05.2004; опубл. 10.12.2005, Бюл. № 34. – 6 с.
12. Пленкообразующая композиция: пат. 2266938 Рос. Федерация. № 2004129174; заявл. 04.10.2004; опубл. 27.12.2005, Бюл. № 36. – 6 с.

Поступила 15.03.2010 г.

УДК 665.625.3-402:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

В.Г. Бондалетов, О.В. Вахрамеева, Л.И. Бондалетова, А.А. Ляпков, В.Д. Огородников*

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: bondaletovVG@mail.ru

Показана возможность квалифицированного использования модифицированных (галогенированных) побочных олигомерных продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции пиролиза прямогонного бензина в качестве пленкообразующих материалов. Установлено, что оптимальный результат достигается путем компаундирования этих продуктов с окисленными и неокисленными полувысыхающими растительными маслами. Полученные пленкообразующие материалы обладают высокими прочностными характеристиками и могут быть предложены для создания лакокрасочных материалов.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, хлорирование, бромирование, лакокрасочные материалы.

Key words:

Liquid pyrolysis products, chlorination, bromination, paint-and-lacquer materials.

Введение

Замена продуктов растительного происхождения на синтетические является одной из современных проблем химической технологии. Одновременно с ростом населения, требующим дополнительного производства продуктов питания, происходит постоянное уменьшение невозобновляемых ресурсов в виде нефти, газа, угля и других ископаемых продуктов. Исчерпание их происходит темпами, значительно превышающими естественное образование. Одним из направлений исследований является решение проблемы использования отходов и вторичных продуктов химической и нефтехимической промышленности. Задача может быть решена как повышением эффективности основных процессов, так и поиском рациональных путей использования побочных продуктов.

Настоящая работа посвящена решению задачи использования продуктов, побочно образующихся при гидрировании углеводородов ацетиленового ряда в процессе разделения и очистки этан-этиленовой фракции перед подачей на производство полиэтилена высокого давления. Известно [1], что гидрирование непредельных углеводородов на гетерогенных платиновых и палладиевых катализаторах (например, 0,1 мас. % Pd γ -Al₂O₃) носит ради-

кальный характер и приводит к образованию продуктов олигомеризации ацетиленовых и этиленовых углеводородов.

В работе [2] была предварительно проведена оценка ресурсов и возможности использования продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции производства ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», носящих название «зеленое масло» (ЗМ). Дальнейшие исследования [3] показали ограниченную возможность самостоятельного использования ЗМ в качестве пленкообразующего, однако предложены варианты получения композиционных пленкообразующих материалов на основе частично окисленного ЗМ и полувысыхающих растительных масел (на примере подсолнечного). Было показано, что полученные композиции обладают повышенными прочностными свойствами и могут быть предложены для создания лакокрасочных материалов.

Очевидно, что предложенные ранее решения [3] не исчерпывают все возможности в этой области. Поэтому в качестве альтернативы было предложено провести модификацию ЗМ с помощью наиболее доступных способов галогенирования – бромирования и хлорирования. Основанием для выбранного направления исследования является

предположение об увеличении сегментной полярности молекул олигомеров при присоединении атомов галогенов, приводящих к улучшению прочностных свойств, улучшению совместимости с полувывсыхающими растительными маслами, а также к потенциальному снижению горючести, и возможности получения композиционных лакокрасочных материалов с новым комплексом свойств.

Экспериментальная часть

Бромирование. ЗМ подогревают до температуры 100 °С, тщательно перемешивая, до получения однородной массы и окончания выделения газообразных продуктов. Процесс проводят в стеклянном реакторе с верхним механическим перемешивающим устройством путем дозирования жидкого брома в 30 %-ый раствор ЗМ в четыреххлористом углеводе. После отмывки или нейтрализации реакционной массы производят отгонку CCl_4 с выделением бромированного ЗМ (БЗМ).

Хлорирование. Процесс после подготовки ЗМ, ранее описанной для бромирования, проводят в аналогичном реакторе путем барботирования Cl_2 через 40 %-й раствор ЗМ в четыреххлористом углеводе. Cl_2 получают путем добавления HCl к $KMnO_4$ с последующей осушкой хлористым кальцием. Заданное количество Cl_2 регулируют количеством HCl , пошедшей на титрование $KMnO_4$. Выделение хлорированного ЗМ (ХЗМ) проводят аналогично описанному выше способу.

Методом полива смеси, содержащей 50 %-й раствор окисленного подсолнечного масла (ОПМ) в уайт-спирите и 50 %-й раствор ХЗМ или БЗМ в уайт-спирите, на стальные пластины получают лакокрасочные покрытия, технические свойства которых определяют по стандартным методикам [4].

ЯМР 1H -спектры записывают на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Bruker» в $CDCl_3$, ИК-спектры – на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в таблетках KBr.

Результаты и обсуждение

Бромирование

В работе рассмотрены возможности модификации ЗМ с помощью Br_2 с получением бромированного зеленого масла. Процесс бромирования ЗМ в атмосфере воздуха сопровождается заметным выделением HBr , что указывает на протекание процессов радикального замещения протонов алкильных фрагментов олигомеров наряду с аддиционным бромированием по кратным связям. Эти процессы отражаются в снижении интенсивности сигналов олефиновых протонов в области 4,2...6,2 м.д. в спектрах ЯМР 1H . Одновременно наблюдается снижение интенсивности сигналов в ИК-спектрах в области 1640 cm^{-1} и усиление сигналов в области 780...800 cm^{-1} , что указывает на преимущественное монозамещение протонов на атомы брома в алифатических фрагментах олигомеров ЗМ.

При увеличении содержания брома в БЗМ от 0 до 24,5 мас. % плотность 50 %-го раствора БЗМ в уайт-спирите повышается от 0,8583 до 1,1244 $г/см^3$. Образцы БЗМ во всем интервале содержания брома хорошо растворяются в уайт-спирите, сольвенте, ароматических и хлорированных углеводородах. Пленки, толщиной 15...20 мкм, политые из раствора в уайт-спирите – ровные, прозрачные без посторонних включений. Цвет 50 %-х растворов БЗМ в уайт-спирите с различным содержанием введенного брома и свойства пленок, полученных на их основе, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики БЗМ с различным содержанием брома и пленок на его основе

Характеристика	Содержание брома, мас. %						
	0	4,3	8,3	11,2	16,6	22,1	24,5
Цвет 50 %-го раствора, г $I_2/100$ cm^3	250	900	1200	1400	1400	1400	1400
Йодное число, г $I_2/100$ г	140,0	124,4	89,6	73,5	67,0	69,4	61,4
Адгезия, баллы	3	2	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см	4	3	3	3	3	3	3
Влагопоглощение, мас. %	0,177	0,154	0,161	0,285	0,839	0,986	1,456
Время высыхания, ч*	20	24	24	24	34	36	36
Водостойкость	Пленка – без изменения			Помутнение пленки		Разрушение пленки	

*Без сиккатива.

Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что бромирование ЗМ приводит к существенному снижению его непредельности (уменьшение йодного числа от 140,0 до 61,4 г $I_2/100$ г), следствием чего является увеличение времени высыхания пленки БЗМ. Введение брома негативно влияет на цвет пленкообразующего, увеличивая его от 250 мг $I_2/100$ cm^3 для исходного ЗМ до более 1400 мг $I_2/100$ cm^3 уже при введении 11,2 мас. % брома. Увеличение количества введенного брома практически не оказывает влияния на прочность при ударе, но приводит к улучшению адгезии: уже при введении 8,3 мас. % брома величина адгезии оценивается в 1 балл. Влагопоглощение растет, и водостойкость симбатно ему ухудшается при введении брома в количестве свыше 11,2 мас. % Одновременно с этим заметно увеличивается время высыхания, превосходя 24 часа. Следовательно, оптимальным количеством введенного брома в ЗМ является интервал концентраций 8,3...11,2 мас. %, дальнейшее увеличение содержания брома приводит к ухудшению всех рассматриваемых показателей.

В соответствии с программой исследований нами в качестве пленкообразующих веществ были рассмотрены композиции БЗМ с окисленным подсолнечным маслом в широком интервале соотно-

шений. Цвет 50 %-х растворов масляно-смоляных композиций в уайт-спирите и свойства пленок, полученных на их основе, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства пленкообразующих композиций БЗМ с ОПМ

Содержание брома в БЗМ, мас. %	Состав пленкообразующего вещества, мас. %		Цвет 50 %-го раствора, мг I ₂ /100 см ³ KI	Адгезия, баллы	Время высыхания, ч*	Прочность при ударе, см
	БЗМ	ОПМ				
0	90	10	400	1	18	3
	50	50	200	1	36	10
	10	90	60	2	98	3
4,3	90	10	900	1	84	8
	50	50	900	1	156	10
	10	90	900	2	200	3
11,2	90	10	1400	1	120	4
	50	50	1400	1	156	15
	10	90	1400	2	200	3
24,5	90	10	1400	1	144	7
	50	50	1400	1	144	10
	10	90	1400	2	200	3

*Без сиккатива.

Из представленных результатов видно, что цвет раствора ухудшается как с увеличением количества БЗМ в композиции, так и увеличением степени бромирования олигомеров. Увеличение соотношения БЗМ:ОПМ приводит к снижению времени высыхания пленок на основе масляно-смоляных композиций. Однако, независимо от степени бромирования ЗМ, время высыхания пленок увеличивается до нескольких суток. Наилучшей адгезией обладают пленкообразующие композиции с более высоким содержанием БЗМ. Следует отметить, что наиболее высокой прочностью при ударе обладают пленки композиций, содержащих БЗМ и ОПМ в приблизительно равных соотношениях. Пленкообразование композиций БЗМ с ОПМ происходит, как и в случае ОПМ, за счет окислительной полимеризации компонентов масляно-смоляной композиции, физического высыхания и образования физической сетки по кислородсодержащим группам, формирующимся в процессе окисления [5].

Хлорирование

Процесс хлорирования по аналогии с бромированием сопровождается выделением галогеноводорода (HCl). В ЯМР ¹H-спектрах практически не наблюдается снижения интегральной интенсивности протонов в области 4,0...6,6 м.д., но заметно снижение содержания протонов с химическим сдвигом 2,0...3,6 м.д., которые относятся к метильным и метиленовым протонам, находящимся в α-положении к двойной связи, от 30,2 до 27,2 мас. %. Это указывает на то, что параллельно с присоединением хлора по непредельным связям протекают процессы замещения протонов, находящихся в α-положении к двойным связям. Увеличение доли концевых метильных протонов углеводородных цепей (0,5...1,05 м.д.) указывает на то, что хлорирование

протекает за счет внутренних протонов углеводородных цепей. В работе были получены образцы ХЗМ с содержанием хлора от 0 до 30,7 мас. %. С накоплением хлора происходит увеличение плотности 50 %-го раствора в уайт-спирите от 0,858 до 0,953 г/см³ и снижение йодного числа от 140 до 84,4 г I₂/100 г.

В табл. 3 приведены свойства пленок, толщиной 15...20 мкм, полученных из растворов ХЗМ в уайт-спирите, с различной степенью хлорирования. Все пленки прозрачные, гладкие, ровные; водостойкость их снижается с увеличением содержания хлора. Время высыхания всех пленок не превышает 20 ч без добавления сиккатива.

Таблица 3. Характеристики ХЗМ с различным содержанием хлора и пленок на его основе

Характеристика	Содержание хлора, мас. %					
	0	11,7	18,1	23,7	28,5	30,7
Цвет 50 %-го раствора, г I ₂ /100 см ³	250	1400	1400	1400	1400	1400
Йодное число, г I ₂ /100 г	140,0	121,5	117,3	104,8	94,2	84,4
Адгезия, баллов	3	2	2	2	2	2
Прочность при ударе, см	4	3	3	3	3	3
Влагопоглощение, мас. %	0,177	0,395	0,547	1,605	1,508	2,716

Видно (табл. 3), что характеристики пленок невысоки, причем повышение степени хлорирования не улучшает характеристики покрытий. Поэтому была поставлена задача исследования композиционных пленкообразующих материалов с использованием полувывсыхающих окисленных растительных масел. В табл. 4 приведены свойства пленкообразующих композиций на основе ОПМ и ХЗМ с различным содержанием хлора. Исследования показали, что ОПМ и ХЗМ совместимы во всем интервале соотношений: смеси растворов прозрачные без посторонних включений; пленки на их основе высокого качества – ровные и прозрачные. Адгезия и прочность при изгибе пленок (толщина пленок 15...20 мкм) на основе всех представленных композиций равны единице.

Полученные результаты (табл. 4) указывают на то, что композиции ОПМ и ХЗМ явно превосходят пленки на основе ХЗМ (табл. 3). Отрицательным моментом является то, что как увеличение содержания хлора в ХЗМ, так и увеличение содержания ХЗМ в композициях приводят к углублению цвета. Этот результат согласуется с литературными данными, в которых отмечается, что оксихлорирование, как и методы введения любого галогена (хлорирование, бромирование, сульфохлорирование), приводят к получению темных смол [6]. С другой стороны, увеличение содержания ХЗМ в композиции приводит к снижению времени высыхания, однако, в отсутствие сиккатива время высыхания значительно превышает стандартные 24 ч. Наилуч-

шими показателями обладают композиции состава 1:1, имеющие при высокой адгезии и прочности при изгибе максимальное значение прочности при ударе – 12...20 см, что в несколько раз превышает этот же показатель для пленок на основе ХЗМ.

Таблица 4. Свойства пленкообразующих композиций ХЗМ с ОПМ

Содержание хлора в ХЗМ, мас. %	Состав пленкообразующего вещества, мас. %		Цвет 50 %-го раствора, мг I ₂ /100 см ³ KI	Время высыхания, ч*	Прочность при ударе, см
	ХЗМ	ОПМ			
11,7	80	20	1400	25	3
	50	50	1200	72	10
	20	80	250	96	3
18,1	80	20	1400	36	8
	50	50	120	76	10
	20	80	500	98	3
23,7	80	20	1400	78	8
	50	50	1400	78	12
	20	80	800	96	3
28,5	80	20	1400	78	16
	50	50	1400	76	18
	20	80	1400	98	3
30,7	80	20	1400	80	18
	50	50	1400	82	20
	20	80	1400	98	3

* Без сиккатива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991. – 416 с.
2. Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В. Исследование продуктов каталитического гидрирования этан-этиленовой фракции продуктов пиролиза в качестве полимерных пленкообразующих материалов // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 50–51.
3. Бондалетов В.Г., Вахрамеева О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. Композиционные пленкообразующие материалы на основе побочных продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 153–156.

Выводы

1. Показана возможность квалифицированного использования модифицированных (галогенированных) побочных олигомерных продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции пиролиза прямогонного бензина в качестве пленкообразующих материалов темных лакокрасочных материалов.
2. Галогенированные продукты гидрирования этан-этиленовой фракции малоэффективны как самостоятельные пленкообразующие материалы и представляют интерес в качестве компонентов масляно-смоляных композиций.
3. Повышение степени бромирования и хлорирования «зеленого масла» приводит к углублению цвета масляно-смоляных композиций, увеличению влагопоглощения и времени высыхания, однако при этом происходит увеличение прочностных показателей.
4. Оптимальным для композиции галогенированное «зеленое масло» – окисленное подсолнечное масло является массовое соотношение 1:1. Для этого соотношения при максимальной адгезии и прочности на изгиб прочность при ударе достигает 20 см, что существенно превышает показатели прочности пленок на основе композиций, включающих исходное «зеленое масло» и окисленное подсолнечное масло.

4. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
5. Краснобаева В.С., Соколова И.Д., Чувакова И.В., Могилевич М.М., Жечев С.С., Каверинский В.С., Манеров В.Б. Композиции нефтеполимерных смол с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1987. – № 1. – С. 11–12.
6. Кришталь Н.Ф., Короткевич С.Х., Левицкий М.В., Нахимович М.Л. Хлорорганические компоненты для получения органо-дисперсий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1992. – № 6. – С. 25–27.

Поступила 28.06.2010 г.