

Введение При пиролизической переработке углеводородного сырья наряду с целевыми газообразными продуктами (этилен, пропилен) образуются побочные жидкие продукты, количество которых составляет 20 % и более в зависимости от вида используемого сырья и режима пиролиза [1]. Экономическая и экологическая эффективность современных нефтехимических производств определяется квалифицированным использованием вторичных продуктов и отходов, связанным с получением востребованных продуктов более глубокого передела, находящихся применение в различных областях промышленности. Одним из направлений использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС). Определенные проблемы при работе с НПС связаны с их ограниченным разнообразием и совместимостью со многими материалами, что во многом определяется отсутствием функциональных групп в их структуре. Наиболее распространенными методами функционализации являются окислительными, в частности, эпоксидование пероксидными соединениями. Процессы введения эпоксидных групп в НПС еще недостаточно полно изучены для принятия технологических решений. В работе [2] рассмотрен процесс модификации НПС путем окисления пероксидом водорода с получением образцов, содержащих до 5 % эпоксидных групп. Известна технология эпоксибования непредельных соединений гидропероксидом этилбензола в присутствии молибденсодержащих катализаторов [3] с селективностью по эпоксидной группе порядка 95 %. Недостатками данного метода является невысокие технологические характеристики процесса, связанные с нестабильностью катализатора в условиях высоких температур. В работе [4] показана возможность получения НПС с содержанием эпоксидных групп около 8% при окислении НПС надуксусной кислотой. В работах [5] введение эпоксидных групп в НПС осуществляется на стадии синтеза при использовании пероксидных иницирующих систем с концевыми эпоксидными группами. Изучение процесса эпоксибования НПС системами на основе пероксида водорода позволит разработать простую технологию получения НПС с высоким содержанием эпоксидных групп.

Экспериментальная часть В данной работе исследован процесс эпоксибования НПС С9 надуксусной кислотой, образующейся «in situ». Окисление 50 %-го раствора НПС в толуоле проводили системой  $H_2O_2 - CH_3COOH$  в присутствии каталитических количеств минеральных кислот. Добавление окислительной системы проводили дозировано, удерживая температуру 50...55°C, затем смесь выдерживали при постоянном перемешивании при 75°C в течение заданного времени. Удаление непрореагировавших кислот проводили многократной промывкой реакционной массы водой до  $pH = 7$ . Отделенный центрифугированием от водного органический слой сушили на воздухе при 20...25 С. Полученные образцы НПС представляет собой твердые вещества от желтого до светло-коричневого цвета. Структура исходного и окисленных

образцов смолы была исследована с помощью на ИК-Фурье спектрометра «Инфралюм-ФТ 801» в диапазоне длин волн 600–4000 см<sup>-1</sup>. Титриметрическими методами проводили определение бромного и эпоксидного чисел, активного кислорода, определение кислотного числа проводили потенциометрически. Селективность определялась по формуле  $S = \frac{Ч_{пр}}{Ч_{т}} \cdot 100\%$ , где  $Ч_{пр}$  – кислотное или эпоксидное число, полученное по результатам эксперимента,  $Ч_{т}$  – теоретическое кислотное число, рассчитанное исходя из значений бромного числа по формуле:  $Ч_{т} = \frac{БЧисх}{160 \cdot Мч}$ , где  $БЧисх$  – бромное число немодифицированной НПС, 160 – молекулярная масса  $Br_2$ ,  $Мч$  – молекулярная масса кислотной (45) или эпоксидной (40) группы. Результаты и обсуждение Для исходной НПС характерны полосы поглощения при 1601 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям связей  $C=C$ , и ряд полос малой интенсивности при 1700 – 2000 см<sup>-1</sup> («гребенка»), соответствующие валентным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей (полистирольные блоки). Полосы средней интенсивности в области 1375 см<sup>-1</sup>, соответствующие деформационным колебаниям групп  $CH_2$ , свидетельствуют о наличии в молекулах смолы алифатических фрагментов. ИК-спектры окисленных образцов характеризуются снижением интенсивности полосы поглощения в области 1601 см<sup>-1</sup>, а также появлением полос поглощения в области 3440 см<sup>-1</sup> и 1700 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям гидроксильной и карбонильной групп. Также отмечено появление полос поглощения в области 1240 см<sup>-1</sup> и 1070 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям эпоксидного кольца и асимметричным валентным колебаниям  $C-O$  связи, соответственно. Влияние соотношения  $CH_3COOH : H_2O_2$  на свойства окисленных НПС. Было установлено, что при увеличении соотношения  $CH_3COOH : H_2O_2$  происходит увеличение значений относительных (по 1375 см<sup>-1</sup>) интенсивностей полос поглощения в областях 3440, 1700 и 1240 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности в области 1601 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о протекании процесса образования преимущественно карбонильных, гидроксильных и эпоксидных групп за счет  $C=C$ -связей. Данные ИК-спектров хорошо согласуются с результатами определения эпоксидного и бромного чисел НПС при соотношении  $H_2O_2 : НПС$ , равном 0,5 (рис.1). Рис. 1 – Зависимость бромного и эпоксидного чисел от мольного соотношения  $CH_3COOH : H_2O_2$  (— - бромное число, --- - эпоксидное число) Очевидно, что при увеличении мольного соотношения  $CH_3COOH : H_2O_2$  происходит увеличение значений эпоксидного и уменьшение бромного чисел. Причем, предельные значения достигаются также уже при соотношении около 0,5...0,7. Вероятно, это соотношение является оптимальным для стабилизации образующейся надуксусной кислоты. При этом селективность процессов в направлении образования эпоксидных групп составляет около 90 %. Влияние соотношения  $H_2O_2 : НПС$  на процесс эпоксидирования НПС. Значительное влияние на процесс эпоксидирования оказывает количество окислителя [6]. Анализ графиков, представленных на рис. 2, показывает, что процесс идет с

максимальной эффективностью уже при массовом соотношении  $H_2O_2$  : НПС, равном 0,5. Причем это не зависит от соотношения  $CH_3COOH$  :  $H_2O_2$ . Несмотря на то, что при соотношении  $CH_3COOH$  :  $H_2O_2 = 1$  происходит максимальное снижение неопределенности, селективность по эпоксидной группе составляет всего 80 %, в то время, как при соотношениях  $H_2O_2$  : НПС, равных 0,3 и 0,5, селективность по эпоксидной группе составляет около 93 %. Это объясняется тем, что при большой концентрации окислителя процесс протекает преимущественно в направлении глубокого окисления (кислотное число около 6 г КОН / г, селективность ко кислотной группе около 60 %). Рис. 2 – Зависимость бромного и эпоксидного чисел от массового соотношения  $H_2O_2$  : НПС при различных мольных соотношениях  $CH_3COOH$  :  $H_2O_2$  ( — - бромное число, --- - эпоксидное число) При низком содержании окислителя процесс идет преимущественно с образованием эпоксидных групп, а карбоксильные группы образуются в незначительных количествах (кислотное число не более 0,3 г КОН / г, селективность по кислотной группе 10 %)

Влияние количества и вида кислотного катализатора на процесс окисления и свойства получаемых продуктов. Согласно имеющимся данным общий кислотный катализ не проявляется в реакции Прилежаева, однако реакция надуксусной кислоты с олефинами подвержена катализу при использовании сильных кислот [7]. В таблице 1 представлены свойства получаемых НПС в зависимости от концентрации катализатора. Анализ результатов показывает, что количество катализатора оказывает существенное влияние на свойства НПС и селективность процесса. Предполагается, что  $H_2SO_4$  служит катализатором реакции окисления уксусной кислоты в надуксусную, увеличивая концентрацию этого реагента в реакционной смеси. В отсутствие катализатора процесс идет с низкой селективностью как в направлении эпоксидирования, так и в направлении более глубокого окисления. Оптимальной концентрацией  $H_2SO_4$  является 0,7...1 %.

Таблица 1 - Зависимость свойств эпоксидированной НПСС9 от количества катализатора

Количество $H_2SO_4$ , %	Активный кислород, %	Бромное число, г $Br_2$ / 100гНПС	Эпоксидное число, %	$S\bar{E}$ *, %	Кислотное число, г КОН / г $SK^*$ , %
0,0	0,76	46,25	1,86	23,46	4,48
0,3	0,66	23,04	2,05	12,06	5,61
0,5	0,66	19,84	5,73	28,99	6,73
0,6	0,60	18,11	13,44	87,39	4,26
0,7	0,60	18,11	13,44	87,39	4,26
1,0	0,59	18,08	13,31	69,63	5,61

$S\bar{E}$  – селективность по эпоксидной группе,  $SK$  – селективность по кислотной группе. При увеличении концентрации  $H_2SO_4$  надуксусная кислота расходуется интенсивнее. Это можно объяснить тем, что сильная кислота является также катализатором разложения пероксидных групп в реакционной смеси. Об этом свидетельствует уменьшение содержания активного кислорода. Ранее было отмечено, что влияние катализатора на процесс эпоксидирования неопределенных соединений линейно зависит от силы кислоты [7]. Близкие зависимости наблюдаются при эпоксидировании НПС с использованием в качестве катализатора серной и фосфорной кислоты в

интервале 0 - 0,7 % (рис. 3). Рис. 3 – Зависимость бромного и эпоксидного чисел от концентрации и вида катализатора ( — - бромное число, --- - эпоксидное число) Каталитическая активность  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в процессе эпоксидирования заметно ниже в сравнении с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , особенно в области высоких концентраций, однако, судя по изменениям Бч, селективность процесса выше в области низких концентраций катализатора. Влияние времени реакции на процесс эпоксидирования НПС. Актуальным является исследование изменения свойств НПС в процессе синтеза. Технически весь процесс можно разделить на два основных этапа: 1. Добавление окислителя в раствор модифицируемой смолы. 2. Окисление НПС в изотермических условиях. На рис. 4 представлены зависимости изменения величин бромного и эпоксидного чисел, а на рис. 5 - зависимость величины активного кислорода в процессе окисления. Рис. 4 – Зависимость величины бромного и эпоксидного чисел от времени реакции ( — - бромное число, --- - эпоксидное число) Представленные графики позволяют судить об особенностях процесса. При добавлении эпоксидирующей системы наблюдается накопление пероксидных групп в реакционной смеси, о чем свидетельствует увеличение содержания активного кислорода. После добавления всей окислительной системы (50 мин) происходит снижение содержания пероксидных групп, и протекает непосредственно процесс эпоксидирования. Однако уменьшение значений бромного числа и незначительное увеличение эпоксидного на первом этапе модификации объясняется появлением в структуре молекулы карбонильных (карбоксильных) групп. Вероятно, вначале образуются преимущественно гидроксильные и карбонильные (карбоксильные) группы, а далее - преимущественно эпоксидные. Заметно, что скорость эпоксидирования с течением времени падает. Это явление объясняется снижением содержания реакционноспособных  $\text{C}=\text{C}$  связей и необратимым расходом образовавшейся надуксусной кислоты. Рис. 5 – Зависимость величины активного кислорода от времени реакции Анализ графиков, представленных на рис. 3 и 4) указывают на то, что максимальные значения эпоксидных чисел достигаются спустя 150 мин. после добавления эпоксидирующей смеси. Заключение Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы: 1. Определены оптимальные условия для окислительной модификации нефтеполимерных смол, приводящий к появлению эпоксидных и карбоксильных групп в структуре молекулы. Установлено, что максимальные значения эпоксидных чисел достигается при соотношении  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ , равном 0,5...0,7 (моль.) и соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$ , равном 0,5 - 0,7 (масс.). 2. Рассмотрено влияние концентрации и силы кислотного катализатора на процесс эпоксидирования. Показано, что глубина окисления симбатна силе кислоты. Оптимальной концентрацией катализатора является 0,7...1,0 %. 3. Рассмотрено влияние времени реакции на процесс модификации НПС надуксусной кислотой, образующейся «in situ». Оптимальным временем эпоксидирования НПС в

рассматриваемых условиях является 150 мин.