

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису  
УДК 678.643

ГРИНИШИН ОЛЕГ БОГДАНОВИЧ

**ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ**

05.17.07 - Хімія і технологія переробки горючих  
копалин та вуглецевих матеріалів

05.17.04 - Технологія продуктів органічного синтезу

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів - 1997



Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Державного університету "Львівська політехніка".

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор  
Братичак Михайло Миколайович

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор  
Сиромятников Володимир Георгійович

доктор хімічних наук, професор  
Ятчишин Йосип Йосипович

Провідна установа - НВО "Масма" (м.Київ)

Захист відбудеться "20" червня 1997 р. о 15<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, м.Львів-13, пл. св. Юра, 3/4, корп.8, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул. Професорська,1.

Автореферат розіслано "16" ТРАВНЯ 1997 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08

доктор хімічних наук, професор

Б.М.Жизневський

Актуальність проблеми. У процесі піролізу вуглеводневої сировини крім цільових газоподібних продуктів етиленового ряду одержують рідкі продукти. Фракція  $C_9$ , що є одним з таких продуктів, містить велику кількість алкенилароматичних вуглеводнів і використовується як сировина для виробництва нафтополімерних смол. У концерні "Оріана" (м. Калусь Івано-Франківської обл.) успішно експлуатується установка по одержанню нафтополімерних смол шляхом термічної полімеризації рідких продуктів піролізу. Але такі смоли крім ненасичених подвійних зв'язків не містять функціональних груп. З другого боку, в Україні на сьогодні існує дефіцит полімерних (олігомерних) продуктів, які би містили різноманітні функціональні групи, що гальмує виробництво лакофарбових, гумово-технічних та інших виробів. В зв'язку з цим перспективним є виробництво нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції  $C_9$  піролізу вуглеводневої сировини.

Поряд з цим важливе значення мають дослідження закономірностей процесу ініційованої співолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у фракції  $C_9$  піроконденсату, які вивчені ще недостатньо.

Нафтополімерні смоли з епоксидними групами, отримані з дешевої та доступної сировини, якою є фракція  $C_9$ , можуть знайти використання як компоненти різноманітних епоксидних композицій. Це дозволить частково вирішити проблему дефіциту епоксидних смол в Україні.

Робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Державного університету "Львівська політехніка" - "Розробка наукових основ одержання високооктанових компонентів моторних палив, поверхнево-активних речовин, мономерів і допоміжних матеріалів з нафтової та газової сировини". Робота включена в Національну науково-технічну програму "Нафтопереробка та нафтохімія 1992-2010" (N державної реєстрації 01870095012).

Мета роботи. Створити технологію одержання нафтополімерних смол з кінцевими епоксидними групами на основі фракції  $C_9$  піроконденсату піролізу вуглеводнів в присутності азодинітрильних сполук, які можуть використовуватися при створенні композиційних полімерних матеріалів.

Наукова новизна роботи. В результаті проведених досліджень одержано нафтополімерні смоли з кінцевими епоксидними групами і встановлена їх структура.

Вивчені основні кінетичні закономірності ініційованої співолі-

гомеризації ненасичених сполук, що містяться у фракції C<sub>9</sub> і їх співполігомеризації з стиролом і малеїновим ангідридом в присутності азогліцидилпентану.

Проведено статистичну обробку результатів досліджень та створено математичну модель процесу одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами в присутності алифатичних азодитрильних сполук на основі фракції C<sub>9</sub> піролізу вуглеводневої сировини.

Встановлено основні закономірності процесу структурування смол епоксидних композицій з використанням синтезованих нафтополімерних смол з кінцевими епоксидними групами.

Результати проведених досліджень розширюють існуючі представлення про нафтополімерні смоли та процес їх одержання.

Практична значимість роботи. Встановлено принципову можливість одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами. Визначені оптимальні умови процесу отримання нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції C<sub>9</sub> піроконденсату та розроблена універсальна технологічна схема установки для їх промислового виробництва.

Показано, що синтезовані нафтополімерні смоли з кінцевими епоксидними групами є ефективними додатками до полімерних композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20. Такі полімерні епоксидні композиції можуть знайти застосування як антикорозійні покриття та замітники епоксидіанових смол у різних галузях промисловості та побуту.

Практична значимість підтверджена двома актами випробувань.

Автор захищає:

- технологічні аспекти одержання нафтополімерних смол з кінцевими епоксидними групами;
- дослідження основних закономірностей одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції C<sub>9</sub> піроконденсату піролізу бензину та дизельного палива;
- дослідження основних закономірностей одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами, модифікованих стиролом та малеїновим ангідридом;
- дослідження структури нафтополімерних смол з кінцевими епоксидними групами;
- створення антикорозійних полімерних композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 і синтезованих нафтополімерних смол з кінцевими епоксидними групами;
- математичну модель процесу одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції C<sub>9</sub> піроконденсату піролізу бензину та дизельного палива.

Апробація роботи. Основні положення роботи доповідались на науково-практичній конференції "Стан, проблеми і перспективи розвитку нафтогазового комплексу Західного регіону України" (Львів, 1995р.); на науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання" (Львів, 1995р.); на XII Міжнародній науковій конференції "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні" (Львів, 1995р.); на XII Міжнародній конференції по модифікації полімерів (Польща, м.Вроцлав, 1995р.); на III Міжнародній конференції-виставці "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" Корозія-96. (Львів, 1996р.); на Міжнародній конференції по аналізу та утилізації нафтових відходів AUZO'96 (Польща, м.Гданськ, 1996р.); на VIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 1996р.); на Міжнародній конференції по характеристиці полімерів POLYHAR-5 (США, м.Дентон, 1997р.), на наукових семінарах кафедри ХТНГ та науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" в 1995-1996рр.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 14 наукових працях, з них 3 статті та 11 тезів науково-практичних конференцій.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 глав, висновків, списку використаної літератури (155 найменувань) і додатків. Матеріали викладені на 215 сторінках, містять 26 рисунків та 27 таблиць.

Вклад автора в розробку наукових результатів, що виносяться на захист, є основним.

### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано доцільність та актуальність проблеми, викладена мета роботи, її значимість для науки і техніки, суть виконаних досліджень.

У першій главі дисертації викладено огляд літературних даних з проблем одержання нафтополімерних смол (НПС). Розглянуто основні методи синтезу НПС, вказано на їх переваги та недоліки. На основі літературних даних розглянуто основні методи синтезу епоксидних сполук, а також шляхи їх практичного застосування. Обґрунтовано необхідність створення процесу одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами. Сформульовано мету та завдання досліджень.

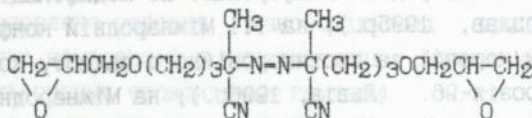
В другій главі наведена характеристика сировини, ініціатора та реагентів, що використовувалися в ході досліджень.

Сировиною для одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами було обрано фракцію C<sub>9</sub> піроконденсату піролізу бензину (АТ

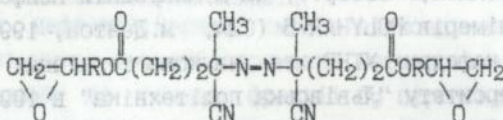
"Нафтохімік" м.Лисичанськ Луганської обл.) та дизельного палива (установка ЕП-250, концерн "Оріана", м.Калуш Івано-Франківської обл.). Вміст ненасичених сполук складає 50...65 %мас.

Як ініціатори процесу співолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у фракції С<sub>9</sub> були використані:

1. 4,4'-азо-біс-[(2,3-епоксипропоксид)-(4-ціанпентанонітрил)] (Азогліцидилпента) формули:



2. Диепоксидні похідні 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанової) кислоти загальної формули:



де R -  $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ;

Наведено методики синтезу нафтополімерних смол з епоксидними групами (НПСЕ) та методики аналізів одержаних продуктів.

НПСЕ синтезували при температурах 333...363 К. Синтез проводили на протязі 50 год. в скляних ампулах, завантажених у термостат. Одержану НПСЕ висаджували петролейним ефіром (фр. 313-343 К) та висушували при температурі 353 К і залишковому тиску 133...266 Па.

Розглянуто фракційну розгонку фракції С<sub>9</sub> піролізу бензину та її екстракційне розділення N-метилпіролідомом. Показано, що ці методи недоцільно використовувати для виділення з фракції С<sub>9</sub> ненасичених сполук, здатних вступати в процес ініційованої олігомеризації.

У третій главі наведено результати досліджень по впливу кількості ініціатора в реакційній суміші а також умов одержання НПСЕ (температури і часу олігомеризації) на вихід та основні показники смол.

Встановлено (рис.1), що збільшення вмісту ініціатора - Азогліцидилпентау (АГП) в реакційній суміші приводить до підвищення виходу та функціональності (епоксидного числа) одержаних НПСЕ. Молекулярна маса та ненасиченість (бромне число) при цьому зменшуються. Це результат прискорення рекомбінації функціональних радикалів у середовищі з вищою концентрацією АГП, з якого вони утворюються. Відмінність виходу та основних характеристик НПСЕ, синтезованих на

основі фракцій C<sub>9</sub> піролізу бензину та дизельного палива при однакових умовах зумовлена їх різним вуглеводневим складом.

Вплив температури та часу олігомеризації на вихід та основні характеристики НПСЕ, одержаних на основі фракції C<sub>9</sub> піролізу бензину вивчали при вмісті АГП у реакційній суміші - 7,5 %мас. (рис.2). Підвищення температури приводить до збільшення епоксидного та бромного чисел та зменшення молекулярної маси НПСЕ. Це пов'язано з зростанням швидкості розпаду азоініціатора та збільшенням концентрації функціональних радикалів у реакційній суміші. Максимальний вихід НПСЕ отримано при температурі 343 К. При збільшенні часу олігомеризації отримували смоли з вищою молекулярною масою та бромним числом, але нижчим епоксидним числом. Вихід НПСЕ при збільшенні часу олігомеризації зростає. Аналогічні дослідження проводилися для фракції C<sub>9</sub> піролізу дизельного палива. Внаслідок її більшої ненасиченості отримані НПСЕ мають вищу молекулярну масу та нижче епоксидне число.

З метою підвищення виходу функціональних НПС вивчався процес ініційованої співолігомеризації фракції C<sub>9</sub> піролізу бензину з стиरोлом. Як ініціатор використовували АГП в кількості 7,5 % на сировину. Дослідження проводилися при температурах 333, 343, 353 К. Вихід НПСЕ зростає при збільшенні кількості стиролу у сировині і досягав максимуму при температурі 343 К. Результати досліджень при цій температурі наведено у табл.1.

При збільшенні вмісту стиролу у сировині молекулярна маса НПСЕ зростає, а епоксидні та бромні числа зменшуються. Це відбувається внаслідок активізації стадії росту ланцюга в середовищі з вищим вмістом реакційноздатних ненасичених сполук.

З метою одержання НПСЕ, які би крім епоксидних груп і ненасичених подвійних зв'язків містили ангідридні групи, вивчалася можливість модифікації НПСЕ малеїновим ангідридом (МА).

Вплив кількості МА на характеристики модифікованих НПСЕ показано на рис. 3. Збільшення вмісту МА в реакційній суміші приводить до зростання кислотного числа та молекулярної маси НПСЕ. Епоксидне та бромне числа НПСЕ при цьому зменшуються.

Результати досліджень по впливу температури та часу олігомеризації на вихід та основні характеристики модифікованих НПСЕ наведені в табл. 2.

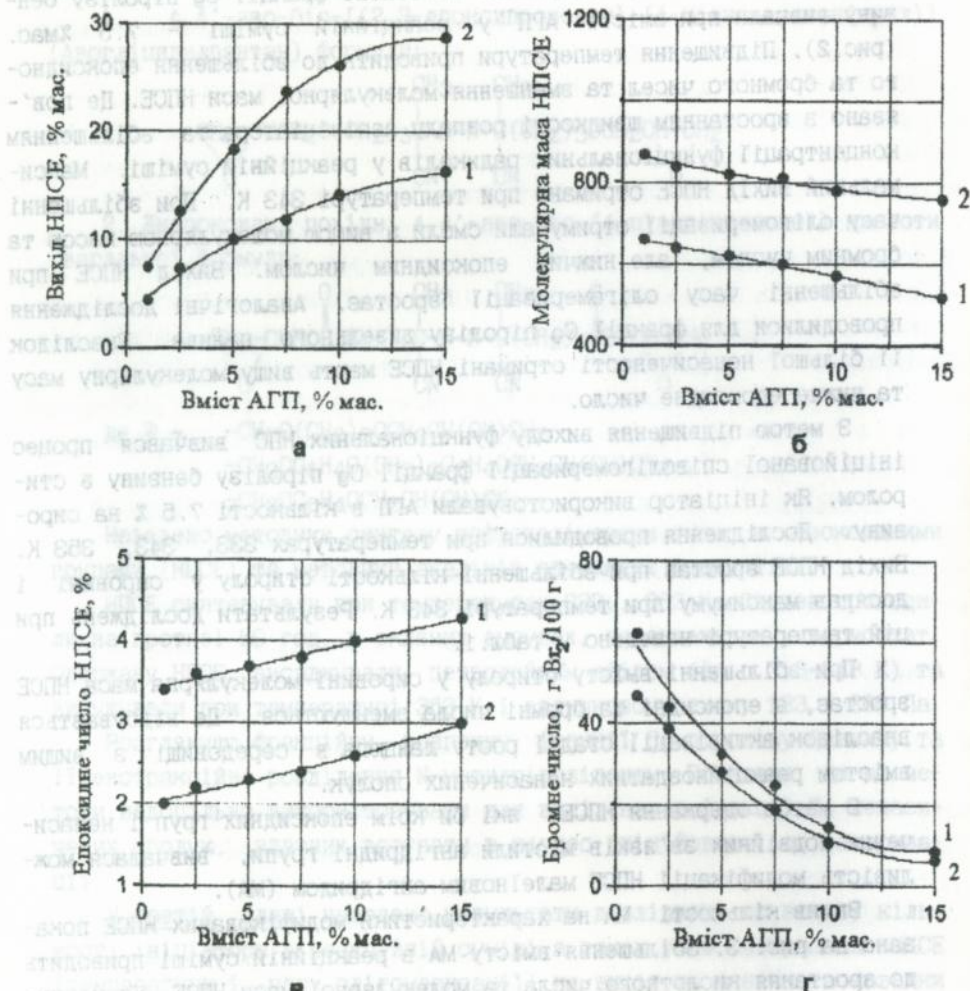
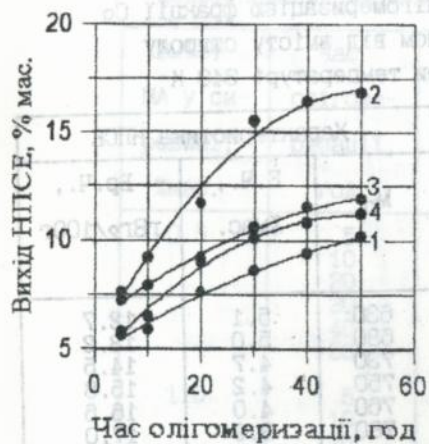
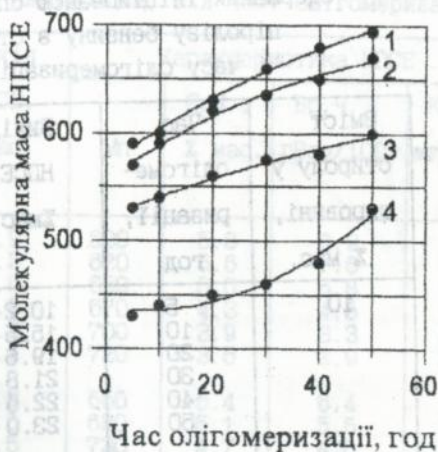


Рис.1. Залежність виходу (а), молекулярної маси (б), епоксидного (в) та бромного (г) чисел НПСЕ від вмісту ініціатора (АГП) в реакційній суміші для фракції C<sub>9</sub> піролізу бензину (1) та дизельного палива (2). Час олігомеризації - 50 год. Температура - 353 К.



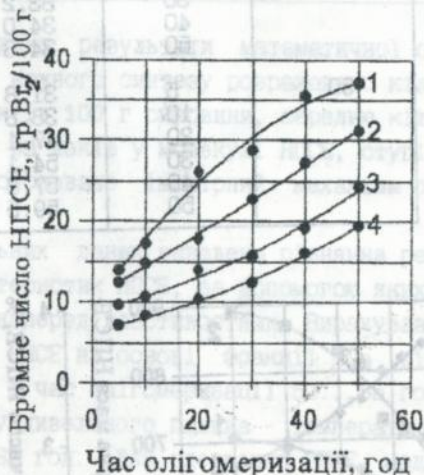
а



б



в



г

Рис.2. Залежність виходу (а), молекулярної маси (б), епоксидного (в) та бромного (г) чисел НПСЕ від часу олигомеризації при температурах: 1-333 К; 2-343 К; 3-353 К; 4-363 К. Сировина - фракція С<sub>9</sub> піролізу бензину. Вміст АГП - 7.5% мас.

Залежність виходу та характеристик НПСЕ, одержаних ініційованою співолігомеризацією фракції С<sub>9</sub> піролізу бензину в стиролі від вмісту стиrolу і часу олігомеризації при температурі 343 К

Вміст стиrolу у сировині, % мас.	Час олігомеризації, год	Вихід НПСЕ, %мас.	Характеристика НПСЕ		
			M <sub>n</sub>	Е.ч., %мас.	Бр.ч., гBr <sub>2</sub> /100г
10	5	10.2	630	5.1	12.7
	10	15.5	680	5.0	13.2
	20	19.6	730	4.7	14.5
	30	21.8	750	4.2	15.8
	40	22.6	760	4.0	16.6
	50	23.0	780	3.9	17.0
25	5	19.6	890	4.1	9.8
	10	24.8	920	4.0	10.3
	20	30.3	950	3.7	10.8
	30	33.2	970	3.5	11.7
	40	34.0	980	3.2	12.7
	50	34.8	1000	3.1	13.2
50	5	31.8	990	3.3	9.2
	10	38.8	1020	3.2	9.6
	20	47.1	1040	3.0	9.8
	30	54.1	1090	2.7	10.0
	40	57.8	1120	2.3	11.2
	50	59.5	1160	2.1	13.0

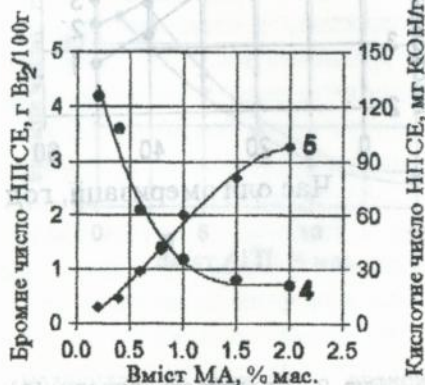
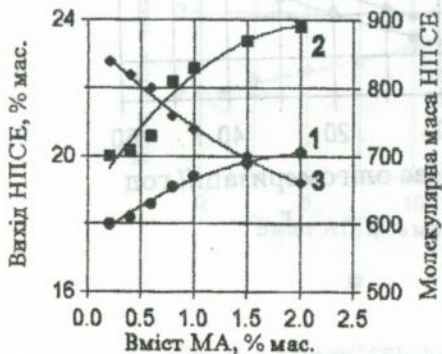


Рис. 3. Залежність виходу (1), молекулярної маси (2), епоксидного (3), бромного (4) та кислотного (5) чисел модифікованих НПСЕ від вмісту МА в реакційній суміші. Час олігомеризації - 50 год. Температура - 343 К. Вміст АПГ - 7.5 %мас.

Залежність виходу та характеристик НПСЕ,  
модифікованих малеїновим ангідридом, від часу олігомеризації

Вміст МА у си- ровині, %мас.	Час олігоме- ризації, год	Вихід НПСЕ, %мас.	Характеристика НПСЕ			
			Mn	Е.Ч., % мас.	Бр.Ч., гBr <sub>2</sub> /100г	К.Ч., мгКОН/г
0.5	5	7.9	600	5.8	8.9	7.0
	10	9.2	620	5.6	7.6	8.0
	20	13.6	650	5.0	5.8	14.0
	30	15.8	670	4.3	4.5	18.0
	40	17.2	700	3.9	3.3	20.0
	50	18.4	720	3.5	2.9	22.0
1.0	5	8.2	650	5.4	6.4	14.0
	10	10.6	680	5.1	5.6	20.0
	20	13.5	730	4.7	4.0	31.0
	30	15.9	780	4.1	2.6	46.0
	40	18.2	810	3.6	1.7	57.0
	50	19.4	830	3.2	1.2	60.0

У четвертій главі наведено результати математичної обробки експериментальних даних. Для кожного синтезу розраховано кількість макромолекул НПСЕ, утворених із 100 г сировини, середню кількість епоксидних груп та подвійних зв'язків у молекулі НПСЕ, ступінь використання ініціатора. Запропоновано імовірний механізм процесу одержання НПСЕ.

На основі експериментальних даних виведено рівняння регресії для виходу та основних характеристик НПСЕ, за допомогою яких можна синтезувати НПСЕ з заданими наперед властивостями. Вирахуваано, що оптимальними умовами синтезу НПСЕ на основі фракції C<sub>9</sub> піролізу бензину є температура 350 К і час олігомеризації 50...55 год., а на основі фракції C<sub>9</sub> піролізу дизельного палива - температура 351 К і час олігомеризації 30...32 год. Для одержання НПСЕ, модифікованої стиролом оптимальними є температура 342...346 К і час олігомеризації 45...50 год.

У п'ятій главі з метою визначення можливості створення на основі НПСЕ і ЕД-20 композиційних матеріалів вивчалася кінетика структурування сумішей, що містять ЕД-20 та НПСЕ. Композиції готувалися в використанні НПСЕ на основі фракції C<sub>9</sub> піролізу бензину (НПСЕ-I), НПСЕ, отриманих співолігомеризацією фракції C<sub>9</sub> піролізу бензину з стиролом (НПСЕ-II), а також НПСЕ, модифікованих малеїновим ангідридом (НПСЕ-III). Вказані смоли синтезували в присутності 7.5 %мас. АГП при температурі 343 К на протязі 50 год. Структуру-

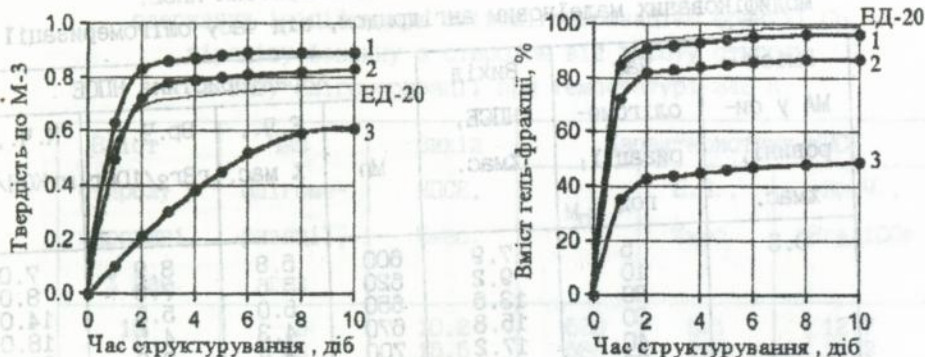


Рис. 4. Кінетика структування композицій НПСЕ-II з ЕД-20. Вміст НПСЕ-II: 1 - 10%; 2 - 25%; 3 - 50%.

вання композицій проводили при кімнатній температурі.

Твердість композицій знижується із збільшенням вмісту НПСЕ в них. Тому введення в композиції більше 25...30 %мас. НПСЕ є недоцільним. Найбільшу твердість мають композиції з використанням НПСЕ-II (рис.4). При введенні в композиції 10 і 25 %мас. НПСЕ-II твердість їх навіть вища, ніж твердість затвердженої ЕД-20. Вміст гель-фракції (глибина структування) у таких композиціях також досить високий і досягає 83 % за дві доби структування. Твердість композицій з додаванням НПСЕ-I нижча, ніж з НПСЕ-II, а для структування композицій з модифікованою НПСЕ-II необхідна підвищена температура (403...433 К).

Характеристика композицій НПСЕ з епоксидною смолою ЕД-20 наведена в табл. 3. Як видно з цієї таблиці, міцність усіх зразків композицій приблизно однакова і майже не відрізняється від міцності ЕД-20 (для ЕД-20 міцність при згині по ШГ - 20 мм; міцність при ударі по У-1А - 50 Н·м). Дослідження на хімічну стійкість показали, що всі композиції НПСЕ з ЕД-20 водостійкі, а також стійкі до дії розчинів мінеральних кислот та лугів. Стійкість в середовищі розчинів органічних кислот обмежена (композиції біліють).

Показано, що НПСЕ-I можна вводити в композицію з ЕД-20, пластифікатором, розчинником і поліетиленполіаміном, яка може знайти застосування як захисне антикорозійне покриття, замість нафтолімерної смоли Піропласт-2. Встановлено, що композиція з НПСЕ-I має кращі характеристики в порівнянні з композицією на основі ЕД-20 і Піропласту-2. Завдяки наявності епоксидних груп НПСЕ-I добре сумішається з іншими компонентами епоксидної композиції і реагує з

Характеристика композицій НПСЕ в ЕД-20

Таблиця 3

Умовне позначення НПСЕ	Вміст НПСЕ у композиції в ЕД-20	Товщина плівки, мкм	Твердість по М-3	Міцність		Хімічна стійкість, діб			
				при згині по ШГ, мм	при ударі по У-1А, Н·м	H <sub>2</sub> O	3% р-н CH <sub>3</sub> COOH	10% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10% р-н NaOH
НПСЕ-I	10	150-200	0.50	20	50	>50	30	>50	>50
	25	150-200	0.47	20	50	>50	15	>50	>50
	50	150-200	0.32	15	50	>50	5	>50	>50
НПСЕ-II	10	150-200	0.89	20	50	>50	30	>50	>50
	25	150-200	0.85	20	50	>50	15	>50	>50
	50	150-200	0.61	15	50	>50	5	>50	>50
НПСЕ-III	10	150-200	0.62	20	50	>50	30	>50	>50
	25	150-200	0.51	20	50	>50	15	>50	>50
	50	150-200	0.39	15	50	>50	5	>50	>50

амінним зшиваючим агентом. Захисні властивості покриття на основі композиції ЕД-20 з НПСЕ-1 вищі, ніж покриття з Піропластом-2, що пояснюється взаємодією смоли НПСЕ-1 з іншими компонентами та утворенням ашитої структури.

У шостій главі розглянуто технологічні аспекти процесу виробництва НПСЕ. Запропоновано принципову технологічну схему установки виробництва НПСЕ (рис. 5).

Приготування сировинної суміші відбувається у змішувачі Зм-1, а приготування розчину ініціатора - у змішувачі Зм-2. Готові суміші завантажуються в реактори Р-1 і Р-2. Реактори Р-1 і Р-2 працюють паралельно із зсувом в часі стадій завантаження та розвантаження на пів циклу олігомеризації один відносно одного. Це дасть змогу максимально використати осаджувачі, час перебування реакційної суміші в яких дорівнює половині циклу олігомеризації. Процес олігомеризації проходить при нагріванні та постійному перемішуванні, що запобігає самовільному осадженню утворених макромолекул НПСЕ та ініціатора, що не вступив в реакцію.

Утворена НПСЕ виділяється з реакційної суміші в осаджувачі Ос-1. Осаджування проводиться петролейним ефіром або будь-яким іншим легкокиплячим неароматичним розчинником. Після осушування в сушарці С-1 отримується товарна НПСЕ.

Відпрацьований розчинник проходить регенерацію в колоні К-1, після чого повертається у процес на стадію осаджування.

Залишок з колони К-1 (відгон олігомеризації) складається з вуглеводнів фракції С<sub>9</sub>, що не вступили у процес ініційованої олігомеризації. Вихід відгону досить високий і складає 72...89% мас. на сировину в залежності від складу вихідної сировини та технологічних факторів процесу одержання НПСЕ. Завдяки своєму складу, що подібний до складу нафтового сольвента, відгон доцільно використовувати як розчинник у лако-фарбовій промисловості без погіршення властивостей лако-фарбових виробів. Порівняльна характеристика відгону олігомеризації та нафтового сольвенту наведена у табл.4.

Так як межі википання відгону олігомеризації співпадають з межами википання бензинів, то після відділення ініціатора, що не ввійшов до складу НПСЕ, та гідрування ненасичених сполук його можна використовувати як компонент автомобільних бензинів.



Порівняльна характеристика відгону олігомеризації  
та нафтового сольвенту

Показник	Сольвент нафтовий (ТУ 38.001196-79)	Відгон олігомеризації
Зовнішній вигляд	Безбарвна або світло-жовта рідина	Світло-жовта рідина
Густина, кг/м <sup>3</sup> , не менше	855	895
Фракційний склад, К:		
п.к., не нижче	383	410
95%, не вище	468	463
Вуглеводневий склад, %		
бензол	0.38	0.2
толуол	0.95	1.5
вуглеводні C <sub>8</sub>	0.80	0.7
етилбензол	5.47	5.5...5.7
ксилоли	31.46	27.8...29.4
стирол	22.05	3.8...7.6
α-метилстирол	2.72	0.3...0.4
дициклопентадієн	6.50	7.9...9.6
інден	14.06	3.3...3.7
ароматичні C <sub>10</sub> і вище	15.61	17.8

### ВИСНОВКИ

1. Створено технологію одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції C<sub>9</sub> піролізу вуглеводневої сировини.

2. Досліджено вплив основних технологічних факторів процесу олігомеризації на вихід та характеристики НПСЕ. Показано, що НПСЕ можуть бути синтезовані при 340...345 К на протязі 50 год з використанням азоініціатора азогліцидиллентану (АГП) в кількості 7.5 % мас.

3. Розроблено метод одержання НПСЕ шляхом співолігомеризації фракції C<sub>9</sub> в стиролі. Встановлено, що для синтезу таких смол оптимальним є вміст стиролу у реакційній суміші 25...30 %мас.

4. Розроблено метод одержання НПСЕ, модифікованих малеїновим ангідридом (МА). Встановлено, що оптимальним є вміст МА у реакційній суміші до 1 %мас.

5. З використанням математичної обробки експериментальних даних створено модель процесу одержання НПСЕ в присутності АГП. Виведено рівняння регресії для виходу та основних характеристик НПСЕ, на основі яких розраховані оптимальні параметри процесу одержання таких смол.

6. Досліджено основні закономірності процесу структурування полімерних композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 з використанням 10, 25, 50% мас. синтезованих НПСЕ.

7. Запропоновано принципову технологічну схему процесу одержання НПСЕ та розраховано матеріальні баланси процесу виробництва нафтополімерних смол з епоксидними групами різних модифікацій.

8. Встановлено, що композиції на основі ЕД-20 і синтезованих НПСЕ можуть знайти застосування як захисні та антикорозійні покриття. Це підтверджено двома актами випробувань.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. М.М.Братичак, О.В.Гринишин. Синтез на основі фракції С<sub>8</sub>-С<sub>9</sub> піролізу вуглеводнів нафтополімерних смол у присутності діепоксидних похідних 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти // Доповіді НАН України.- 1996.- №12.- С.139-141.

2. М.М.Братичак, О.В.Гринишин. Ініційована діепоксидними похідними 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти полімеризація фракцій С<sub>8</sub>-С<sub>9</sub> піролізу вуглеводнів // Український хімічний журнал.- 1997.- Т.63.- №2.- С.132-136.

3. Michael M. Bratychak, Zbigniew K. Brzozowski. Oleg Grynishyn. Wykorzystanie odpadów pirolizy węglowodorów do otrzymywania żywic epoksydowych // Chemia i inżynieria ekologiczna.- 1996.- Т.3.- №6.- S.743-747.

4. Зінь І.М., Гринишин О.В., Бугай В.І., Похмурська М.В., Братичак М.М. Використання епоксидованих нафтополімерних смол в композиціях для захисних покриттів // Матер. III Міжнародної конф.-виставки "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" Корозія-96.- Львів, 1996.- С.173-175.

5. Гринишин О.В., Братичак М.М., Топільницький П.І. Утилізація рідких відходів піролізу низькооктанових бензинів // Тези доп. наук.-техн. конф. "Стан, проблеми і перспективи розвитку нафтогазового комплексу Західного регіону України".- Львів, 1995.- С.20.

6. Гринишин О.В., Братичак М.М., Гаргас Ю.І. Синтез в присутності 2,2'-азо-біс-[5-(2,3-епоксипропоксид)-2-метилпентанонітрилу] смол з кінцевими епоксидними групами // Тези доп. наук.-практ. конф. "Львівські хімічні читання".- Львів, 1995.- С.42.

7. Michael M. Bratychak, Tatyana A. Dorohova, Oleg B. Grynishyn. Synthesis of diepoxydic derivatives of 4,4'-azo-bis-(4-cyanopentane) acid. Modyfikacja polimerow. XII konferencja naukowa. Tezy.- Wroclaw, 1995.- S.196.

8. Гринишин О., Чайківський О., Братичак М. Синтез функціональних нафтополімерних смол на основі фракції С<sub>8</sub>-С<sub>9</sub> // Тез. доп. наук.-практ. конф. "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні". - Львів, 1995. - С.22.

9. Oleg Grinishin, Michael Bratychak, Petro Topielnitsky. Synthesis of oil-polymeric resins with epoxide groups. 35th IUPAC Congress. - Istanbul, 1995. - Abstracts-II. - Sections 4-6. - P.1015.

10. Michael M. Bratychak, Oleg B. Grynshyn, Petro I. Topilnitskiy. The utilization of liquid screenings of hydrocarbon pyrolysis to the ethylene. International conf. on analysis and utilization of oily wastes, AUZO'96. - Poland, Gdansk, 1996. - P.342.

11. Братичак М.М., Гринишин О.В., Чайківський О.В. Синтез нафтополімерних смол з кінцевими функціональними групами // Тез. доп. VIII Української конф. з високомолекулярних сполук. - Київ, 1996. - С.89.

12. Братичак М.М., Гринишин О.В., Вазил'як Л.І. Синтез олігомерів з епоксидними групами на основі 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанової) кислоти // Тез. доп. VIII Української конф. з високомолекулярних сполук. - Київ, 1996. - С.90.

13. Michael M. Bratychak, Oleh B. Hrynishyn, Lilia I. Bazyliak. Synthesis of oligomers with epoxy end groups on the basis of the 4,4'-azo-bis-(4-cyanopentane) acid. International conferences on polymer characterization, POLYCHAR-5. - USA, Denton, 1997. - P-04.

14. Michael M. Bratychak, Ostap V. Chaikivsky, Oleh B. Hrynishyn. Polymeric resins with functional groups obtained from pyrolysis of 9-carbon-atom petroleum fractions. International conferences on polymer characterization, POLYCHAR-5. - USA, Denton, 1997. - P-05.

ABSTRACT

Grynshyn O.B. Obtaining of petroleum resins with epoxy groups.

Thesis Candidate of Science (Technical) by speciality 05.17.07-Combustible Resources and Carbon Materials Chemistry and Engineering and 05.17.04-Technology of Organic Synthesis Products, State University "Lvivska Polytechnica", 1997.

Fourteen works are defended, which deal with problems of resins with epoxy groups obtaining on the basis of pyrolysis liquid products. Investigations of synthesis conditions effect on the yield and properties of resins obtained are represented. It is

shown possibility of resins obtaining, which are modified by styrene and maleinic anhydride. Compositions of epoxy petroleum resins with industrial epoxy resins ED-20 are studied. It is suggested to use such compositions such anticorrosive defensive coatings. Technological scheme of plant for petroleum resins with epoxy groups obtaining is worked out.

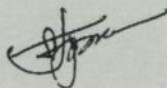
#### АННОТАЦИЯ

Гринишин О.Б. Получение нефтеполимерных смол с эпоксидными группами.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.07-химия и технология горючих ископаемых и углеродных материалов и 05.17.04-технология продуктов органического синтеза, Государственный университет "Львовская политехника", 1997.

Защищается четырнадцать работ, в которых рассмотрены вопросы получения нефтеполимерных смол с эпоксидными группами на основе жидких продуктов пиролиза. Представлены исследования по влиянию условий синтеза нефтеполимерных смол с эпоксидными группами на выход и свойства полученных смол. Показана возможность получения смол, модифицированных стиролом и малеиновым ангидридом. Изучены композиции эпоксидных нефтеполимерных смол с промышленной эпоксидной смолой ЭД-20. Предложено использовать такие композиции в качестве антикоррозионных защитных покрытий. Разработана технологическая схема установки получения нефтеполимерных смол с эпоксидными группами.

Ключові слова: фракція С<sub>9</sub>, піроконденсат, нафтополімерна смола, епоксид, ініціатор, ініційована олігомеризація.



**АВ 37.801**

Підписано до друку 12.05.97 р. Формат 60 × 84 1/16  
Об'єм 1 ум. друк. арк. Папір офсетний. Тираж 110 прим.



Друк НВЦ «Ареал-Інфо»,  
м. Львів, вул. Клепарівська, 39-а. Тел.: (0322) 34-93-55