

Е. М. Захарян¹, Н. Н. Петрухина¹, А. И. Дмитриев², А. И. Нехаев¹, Б. П. Туманян², А. Л. Максимов^{1,3}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

²РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Синтез нефтеполимерных смол термической полимеризацией непредельных соединений пиролизных фракций

Получены нефтеполимерные смолы путем термической полимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза (фракция C₉₊, тяжелая смола пиролиза). Нефтеполимерные смолы охарактеризованы методами ¹H ЯМР-спектроскопии, MALDI спектрометрии и гельпроникающей хроматографии. Исследовано влияние температуры, продолжительности реакции, состава сырья и содержания растворителя на выход, среднюю молекулярную массу, цвет и структуру молекул нефтеполимерных смол. Показано, что в случае полимеризации фракции тяжелой смолы пиролиза оптимальная температура составляет 230°C, при этой температуре выход нефтеполимерной смолы достигает 50% мас. Показано, что добавление к тяжелой смоле пиролиза фракции C₉₊ позволяет повысить выход полимера при уменьшении содержания в его структуре ароматических фрагментов.

Ключевые слова: нефтеполимерная смола, жидкие продукты пиролиза, тяжелая смола пиролиза, термическая полимеризация.

Нефтеполимерные смолы (НПС) используют при производстве лакокрасочных материалов [1], резинотехнических изделий, в целлюлозно-бумажной промышленности [2], как компоненты вяжущих материалов [3], клеев-расплавов и чувствительных к давлению адгезивов [4]. В последнее время все более широкое применение находят светлые гидрированные НПС (в производстве адгезивов [5], цветных асфальтобетонов [6]).

Нефтеполимерные смолы получают полимеризацией (цикло)олефинов, (цикло)диенов, арилалкенов, являющихся компонентами продуктов пиролиза углеводородного сырья: фракций C₅ и C₉₊, тяжелой смолы пиролиза (ТСП) [7]. Как правило, темные НПС получают полимеризацией непредельных соединений ТСП, а светлые — полимеризацией непредельных соединений фракций C₅ и C₉₊ [8].

Синтез НПС осуществляют как в процессах радикальной (термической), так и ионной полимеризации. Технология термической полимеризации достаточно проста, однако ее недостатками являются невысокий выход смолы (30–45%), невысокая средняя молекулярная масса продуктов (900–1700) и необходимость применения относительно высоких температур и давления (200–280°C, до 0,98 МПа) [9]. Использование ароматических пероксидов в качестве инициаторов позволяет вести процесс при атмосферном давлении и температуре 70–130°C с выходом НПС 25–35% [10]. Однако в ходе реакции могут образовываться структуры,

плохо растворимые в органических растворителях, что ограничивает применение получаемых НПС. Наибольший выход (50% и более) НПС и наименьшая длительность (15 мин — 2 ч 30 мин) обеспечиваются в каталитическом процессе с использованием комплексов на основе AlCl₃ и TiCl₄ [11–13], который характеризуется также низкой температурой проведения реакции (до 90°C).

Основным недостатком катионной полимеризации является сложность отделения каталитического комплекса от образовавшейся НПС и непрореагировавших углеводородов. Неотделенный каталитический комплекс влияет на свойства НПС. В случае использования НПС в процессе гидрирования с получением светлой НПС, неотделенный каталитический комплекс будет дезактивировать катализатор гидрирования. Поэтому наиболее оптимальным и простым способом получения НПС остается термическая полимеризация. В настоящей работе исследовано влияние температуры, длительности реакции, состава сырья процесса полимеризации на состав, среднюю молекулярную массу, цвет и выход НПС.

В качестве сырья для получения нефтеполимерных смол использовали фракции жидких продуктов пиролиза: фракцию C₉₊ (110–200°C) и ТСП (330°C–к.к.). Определение углеводородного состава сырья проводили методом ГХ/МС на приборе Finnigan MAT 95 XL (капиллярная колонка Varian VF-5 ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм,

толщина пленки 0,25 мкм) [14] и методом спектроскопии ^1H ЯМР на приборе Bruker MSL 300 с Фурье преобразованием и вращением под магическим углом (напряженность магнитного поля — 7 Тесла, 300 МГц по протону) при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали CDCl_3 .

Эксперименты проводили в стальном автоклаве емкостью 100 мл при атмосферном давлении в течение 1, 3, 5, 7 и 9 ч при интенсивном перемешивании в инертной среде для исключения побочных радикальных процессов с участием кислорода воздуха. Автоклав нагревали до температуры эксперимента со скоростью 10 град./мин. В реакционной смеси по окончании синтеза оставались непрореагировавшие углеводороды, которые отделяли вакуумной дистилляцией.

Получаемые НПС анализировали методом спектроскопии ^1H ЯМР в растворах CDCl_3 . Масс-спектры МАЛДИ получали на приборе Bruker autoflex speed (Bruker Daltonics Inc., Germany) оснащенном твердотельным лазером ($\lambda = 355$ нм) в режиме рефлектрона и регистрации положительных ионов (диапазон регистрируемых масс 50–1000 Да) с использованием наноструктурированной мишени MSP 96 MALDI (Bruker Daltonics Inc., Germany). Молекулярно-массовое распределение определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Agilent PL-GPC 220, снабженном колонкой Styrogel HR 5E, в качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока 1 мл/мин [15, 16]. Цвет НПС определяли по йодометрической шкале согласно ГОСТ 19266–79.

Характеристика сырья. Фракция C_{9+} представляет собой прозрачную жидкость желтоватого цвета плотностью 1,066 г/см³, фракция ТСП — вязкая жидкость темно-коричневого цвета плотностью 1,11 г/см³. Содержание серы в указанных фракциях составляет соответственно 35 и 300 ppm.

Во фракции C_{9+} доля ароматических протонов составляет 34,9%, олефиновых — 8,9%, алифатических — 56,2%, во фракции ТСП доля ароматических протонов равна 50%, олефиновых — 1,4%, алифатических — 48,6. По данным ГХ-МС, большую часть фракции C_{9+} составляет дициклопентадиен (ДЦПД) (34,55%) и инден (16,93%). Содержание во фракции C_{9+} метил-замещенных ДЦПД в различных положениях превышает 17%. Доля непредельных соединений, которые могут вступить в полимеризацию, составляет 86,52%. В ТСП значительна доля биароматических соединений нафталина (35,98%), его метилзамещенных гомологов (10,95%) и бифенила (27,97%). Также содержатся флуорен, антрацен и фенантрен. Присутствуют аддукты стирола и метил-ЦПД, метилстирола и ЦПД, метилиндена и ЦПД. В ТСП, по сравнению с C_{9+} , доля олефинов,

Таблица 1

Сырье	Выход НПС (% на сырье) при длительность реакции, ч				
	1	3	5	7	9
ТСП	1,7	3,3	11,3	12,3	16,7
C_{9+}	0,7	6,6	14,9	29,8	36,6

минимальна — около 10%.

Оптимизация продолжительности реакции. Выход НПС в зависимости от длительности реакции при температуре 270°C представлен в табл. 1. Как и ожидалось, выход НПС при полимеризации фракции C_{9+} значительно выше, чем при полимеризации ТСП, что связано с большим содержанием в первой непредельных углеводородов. Выход НПС предсказуемо увеличивается с длительностью полимеризации [7, 17, 18].

Как в случае фракции C_{9+} , так и ТСП доля ароматических протонов в продукте полимеризации меньше, чем в сырье (табл. 2). Это обусловлено тем, что значительная часть ароматических углеводородов (ксилолы, этилбензол, нафталины, антрацен, фенантрен) не участвует в реакции полимеризации. Доля протонов, расположенных при двойной связи, уменьшается с увеличением продолжительности полимеризации благодаря участию олефиновых фрагментов в продолжении цепи. Следует отметить, что для НПС, получаемой из фракции C_{9+} , характерно большее содержание олефиновых фрагментов.

При фрагментации методом MALDI смол, полученных полимеризацией фракции C_{9+} , образуются молекулярные ионы и молекулы: **66** (ЦПД), **81** (метил-ЦПД⁺), **92** (толуол), **105** (стирол⁺), **119** (аллилбензол⁺, метилстирол⁺), **133** (ДЦПД⁺), **146** (аддукт ЦПД и метил-ЦПД), **147** (аддукт⁺ ЦПД и метил-ЦПД), **171** (фенилнорборнен⁺), **182** (аддукт ЦПД и индена), **183** (аддукт⁺ ЦПД и индена), **199** (аддукт⁺ ЦПД и ДЦПД), **209** (аддукт⁺ двух молекул стирола), **211** (аддукт⁺ индена и норборнена), **226** (аддукт ЦПД и ДЦПД-с2), **241** (аддукт⁺ метил-ЦПД и ДЦПД-с2), **248** (аддукт индена и ДЦПД), **255** (аддукт⁺ норборнена и ДЦПД-с2), **262** (аддукт индена и метил-ДЦПД), **286** (аддукт индена и фенилнорборнена), **306** (аддукт норборнена, метил-ЦПД и ДЦПД), **315** (аддукт⁺ метил-ЦПД, индена и аллилбензола/метилстирола), **342** (аддукт индена, норборнена и ДЦПД), **356** (аддукт индена, норбор-

Таблица 2

Виды протонов	Сырье	Продукт, получаемый при длительности реакции, ч			
		3	5	7	9
Фракция C_{9+}					
Олефиновые	8,9	6,4	6,0	4,9	4,6
Ароматические	34,9	17,6	15,3	14,8	14,3
ТСП					
Олефиновые	1,4	0,6	0,3	0	0
Ароматические	50,0	24,0	25,5	27,6	29,4

Таблица 3

Длительность реакции, ч	ГПХ			
	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
Фракция C_{9+}				
3	593	1289	2759	2.17
5	551	1204	2611	2.19
7	582	1232	2512	2.12
9	555	1200	2496	2.16
ТСП				
3	921	2729	6754	2.96
5	709	2056	5814	2.90
7	854	2346	5553	2.75
9	763	1975	4580	2.59

нена и метил-ДЦПД), **391** (аддукт⁺ стирола, индена и фенилнорборнена), **411** (аддукт⁺ ЦПД, норборнена, аллилбензола/метилстирола и ДЦПД), **438** (аддукт метил-ЦПД, двух ДЦПД и норборнена), **462** (аддукт метил-ЦПД, норборнена, аллилбензола/метилстирола и фенилнорборнена).

При фрагментации продуктов полимеризации C_{9+} с помощью метода MALDI образуются молекулярные ионы и молекулы: **131** (метилинден⁺), **155** (бифенил), **171** (аддукт⁺ стирола и ЦПД), **197** (аддукт⁺ метилиндена и ЦПД, фрагментация триЦПД), **209** (аддукт⁺ двух молекул стирола), **213** (аддукт⁺ метилстирола и норборнена), **219** (аддукт⁺ стирола и индена), **227** (аддукт⁺ норборнена и ДЦПД), **231** (димер⁺ индена), **254** (аддукт двух молекул норборнена и ЦПД), **269** (аддукт⁺ двух молекул норборнена и метил-ЦПД), **356** (аддукт метилиндена, норборнена и ДЦПД), **370** (аддукт индена, двух молекул норборнена и ЦПД), **384** (аддукт метилиндена, двух молекул норборнена и ЦПД), **420** (аддукт метилстирола, фенилнорборнена и ДЦПД).

Из результатов MALDI спектрометрии видно, что в реакции полимеризации с случае фракции C_{9+} вступают преимущественно ДЦПД, норборнен, инден, стирол; в случае ТСП — ДЦПД, норборнен, метилстирол, метилинден.

В табл. 3 приведены данные о средней молекулярной массе получаемых НПС, где M_n — среднечисловая молекулярная масса, M_w — среднемассовая молекулярная масса, M_z — z-средняя молекулярная масса, M_w/M_n — индекс полидисперсности. Прежде всего, отметим большую молекулярную массу продуктов полимеризации ТСП в сравнении с C_{9+} . Средняя молекулярная масса незначительно варьирует с продолжительностью полимеризации.

Таблица 4

Температура, °С	Выход НПС, % мас. на сырье	Цвет, мг I ₂ /100 мл	Содержание протонов, %			Средняя молекулярная масса M_w по методу ГПХ
			олефиновых	ароматических	алифатических	
230	50,0	>800	0,9	39,2	59,9	1885
250	38,3	>800	0	29,7	70,3	1747
290	44,3	>800	0	29,4	70,6	1379

При этом прослеживается явная тенденция уменьшения полидисперсности смолы благодаря участию олефиновых фрагментов преимущественно низкомолекулярных олигомеров в продолжении цепи.

Нефтеполимерные смолы, полученные полимеризацией непредельных компонентов фракции ТСП, имеют темно-коричневый цвет (>800 мг I₂/100 мл), а смолы из фракции C_{9+} — светло-оранжевый (15–20 мг I₂/100 мл). Во-первых, при полимеризации ТСП в состав олигомера вовлекаются высококипящие олигомеры, полиароматические углеводороды, что приводит к ухудшению цвета и широко отмечается в отношении продуктов полимеризации ТСП [7, 17]. Во-вторых, следует иметь в виду наличие серы в ТСП (300 ppm). Бирадикалы серы участвуют в реакциях полимеризации [19] и входят в состав образующегося олигомера в виде сульфидных мостиков, что ведет к ухудшению цвета.

Оптимизация температуры полимеризации. Оптимизацию температуры реакции полимеризации целесообразно проводить в интервале 230–290°С. При более низкой температуре выход НПС недостаточный, ее средняя молекулярная масса (также как и температура размягчения) невелики. Последнее сужает спектр областей применения НПС. В табл. 4 отображено влияние температуры на выход и характеристики НПС при полимеризации фракции ТСП.

Уже при температуре 230°С выход НПС достигает 50%, и затем при повышении температуры начинает снижаться. Термическая полимеризация — радикальный процесс. С повышением температуры скорость радикальной полимеризации увеличивается. В наибольшей степени повышение температуры оказывает влияние на скорость стадии инициирования и реакции передачи цепи. Скорость стадии роста и обрыва цепи практически не зависят от температуры (если обрыв не является следствием реакции передачи цепи), а скорость реакции передачи цепи с повышением температуры возрастает, что приводит к снижению средней молекулярной массы полимера и нарушению регулярности строения молекулы полимера. Поэтому повышение температуры выше 270°С нецелесообразно; при более высоких температурах, как указывалось выше, возможна частичная деструкция нефтеполимерных смол [7, 17, 18]. Как видно из табл. 4, средняя молекулярная масса НПС снижается при увеличе-

Таблица 5

ТСП/С ₉₊ , мас.	Выход смо- лы, % мас. на сырье	Цвет, мг I ₂ /100 мл	Содержание протонов, %			Средняя молекулярная масса по методу ГПХ		
			олефиновых	ароматических	алифатических	M _w	M _z	M _n
10:90	69,0	>800	2,8	18,8	78,4	1706	4383	784
20:80	65,5	>800	0,3	22,3	77,4	1622	5155	415
30:70	63,8	>800	3,9	24,3	71,8	1411	4575	361
50:50	59,7	>800	2,0	25,9	72,1	1456	4483	398
60:40	55,0	>800	0,0	24,9	75,1	1530	4156	689

нии температуры, что связано как с деструкцией макромолекул, так и с увеличением доли реакций передачи цепи. Олефиновые фрагменты содержит только смола, полученная при 230°C. Повышение температуры реакции создает условия для участия в реакции менее реакционноспособных мономеров и передачи цепи, поэтому НПС, полученные при более высокой температуре, не содержат двойных связей.

Оптимизация состава сырья. При получении НПС может быть целесообразным использование смесового сырья, содержащего фракцию С₉₊ и ТСП, взамен чистой фракции С₉. Это позволяет не только вовлечь в переработку доступные мало востребованные источники сырья (ТСП), но и регулировать выход и показатели качества продукта. Было исследовано влияние соотношения ТСП/С₉₊ в сырьевой смеси на протекание реакции полимеризации (табл. 5). Как видно, с увеличением содержания ТСП в сырьевой смеси выход НПС уменьшается вследствие более низкого содержания полимеризующихся компонентов в ТСП, по сравнению с фракцией С₉₊. При этом средняя молекулярная масса продукта немного снижается. С увеличением содержания ТСП в сырье ожидаемо возрастает содержание ароматических фрагментов в продукте ввиду большей ароматичности самой ТСП. Все полученные продукты имеют темный цвет по причине, описанной выше для процесса полимеризации чистой ТПС. В целом, добавление к тяжелой смоле пиролиза фракции С₉₊ в количестве 10–30% можно рассматривать как способ повышения выхода полимера и уменьшения содержания в его структуре ароматических фрагментов.

Полимеризация в растворителе. Среднечисловая молекулярная масса НПС, полученной полимеризацией в циклогексане, ниже, чем НПС, полученной из чистой фракции С₉₊. При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал. Скорость радикальной полимеризации пропорциональна концентрации мономера. Разбавление сырья растворителем при синтезе НПС приводит к уменьшению скорости полимеризации.

В результате получают смолы с меньшей ММ и температурой размягчения, и меньшей полидисперсностью [12]. Выход продукта также снизится. Так, при температуре 270°C и соотношении С₉₊/циклогексан 57/43 выход НПС меньше в 19 раз по сравнению с полимеризацией чистой фракции С₉₊.

Полимеризация в растворителе не приводит к улучшению цвета НПС. Структура смолы изменяется: увеличивается содержание ароматических колец и двойных связей. Очевидно, в условиях разбавления реакционной массы растворителем, не участвующим в передаче и росте цепи, малореакционноспособные мономеры перестают вовлекаться в процесс формирования полимера. Поэтому увеличение доли ароматических колец обусловлено преимущественным участием в формировании полимера стирола, отличающегося высокой скоростью протекания полимеризации. В целом, исходя из полученных данных можно сделать вывод о нецелесообразности использования растворителя, так как это ведет не только к снижению выхода НПС, но и увеличению затрат, связанных с отгонкой от полимера легких углеводородов и необходимостью последующего отделения растворителя (циклогексана) и неполимеризующихся компонентов.

Таким образом, установлена оптимальная температура полимеризации фракции ТСП, которая составляет 230°C. Можно считать целесообразным разбавление фракции ТСП фракцией С₉₊ в целях повышения выхода НПС, ее средней молекулярной массы и снижения содержания в ней ароматических фрагментов. В то же время, использование при полимеризации растворителя нецелесообразно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) RFMEFI60716X0155).

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю. и др. — 2007. — Т. 4. — № 10. — С. 108–111.
2. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю. и др. — 2010. — Т. 7. — № 2. — С. 127–132.
3. Славгородская О. И., Бондалетов В. Г., Тулина Н. Л. и др. — 2013. — № 8 (часть 3). — С. 726–730.
4. Hu Y., Paul C. W. — In Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products, I. Benedek and M. Feldstein, Ed., 2009, CRC Press, Boca Raton. — London — New York, Chapter 3.
5. Jun-Hyo Park, Won-Suk Kong, Sang-Hyun Lee et al. — International Journal of Adhesion & Adhesives. — 2016. — V. 68. — P. 326–332.
6. Пат. 2537596 (РФ).
7. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. — М.: Химия, 1988. — 168 с.
8. Царева Е. Е. — Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — Т. 15. — С. 163–167.
9. Думский Ю. В., Черенникова Г. Ф., Думский С. Ю. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2012. — Т. 10. — С. 18–23.
10. Bratychak M., Shust O., Chervinskyi T. et al. — Ecological chemistry and Engineering S. — 2011. — V. 18. — № 1. — P. 49–54.
11. Ляпков А. А., Бондалетов В. Г., Мельник Е. И. и др. — Вестник Казанского технологического университета. — 2014. — Т. 17. — № 15. — С. 123–129.
12. Salari D., Jodaee A. — Iranian Polymer Journal. — 2006. — V. 15. — №1. — P. 55–64.
13. Shorrock J. K., Clark J. H., Wilson K. et al. — Organic Process Research & Development. — 2001. — V. 5. — P. 249–253.
14. Islas C.A. Suelves I., Carter J. F. et al. — Rapid Communications in Mass Spectrometry. — 2002. — V. 16. — №8. — P. 774–784.
15. Сутягин В. М., Ляпков А. А. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. — 140 с.
16. Свирский К. — Оборудование и материалы. Аналитика. — 2013. — Т. 5. — №12. — С. 70–75.
17. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутков Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
18. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. — Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, New York, VCH Publishers. Inc., 1997. — 189 p.
19. Griebel J. J., Glass R. S., Char K. et al. — Progress in Polymer Science. — 2016. — V. 58. — P. 90.
20. Лебедева М. А., Колесник В. Д., Машуков В. И. и др. — Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — №3. — С. 102–105.