

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, З.Т. Дмитриева*

Томский политехнический университет

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: aatroyan@sibmail.com

Изучены зависимости динамической вязкости от напряжения сдвига вязкого течения углеводородных растворов нефтеполимерных смол, от градиента скорости деформации, температуры, способа синтеза. Определены эмпирическая связь между напряжением сдвига и скоростью изменения деформационного сдвига, константы, характеризующие последовательность структурирования и степень неньютоновского поведения растворов смол.

Ключевые слова:

Нефтеполимерные смолы, каталитическая полимеризация, динамическая вязкость, скорость сдвига, напряжение сдвига.

Key words:

Petroleum resins, catalytic polymerization, dynamic viscosity, shear rate, shear stress.

Введение

Нефтеполимерные смолы (НПС) представляют собой олигомерные продукты, промышленный синтез которых основан на процессах термической и каталитической полимеризации непредельных углеводородов, содержащихся в жидких продуктах пиролиза (ЖПП) нефтяного сырья [1]. Состав НПС зависит от природы исходного сырья, условий пиролиза и полимеризации фракций ЖПП. Широкое практическое использование смол естественно инициирует, прежде всего, разработки способов полимеризации [2, 3], модифицирования НПС [4, 5], композиционной совместимости их с пластифицирующими реагентами [6]. Целью этих исследований [2–6] является улучшение технических характеристик НПС: пленкообразование, температура затвердевания и размягчения, растворимость, совместимость с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Работы по изучению вязкоупругих свойств НПС отсутствуют. Между тем НПС в известных процессах переработки и применения непосредственно испытывают термо- и механохимические изменения, возможно не только на надмолекулярном уровне. Знание о вязкотекучей устойчивости НПС, их растворов, расплавов, особенно в режимах термодинамической деформации, даст, кроме практически необходимых вязкостных характеристик, основу для разработки аддитивной схемы оценки групповых вкладов в технические характеристики конечных продуктов на основе НПС.

В данной работе исследованы динамическое изменение вязкости, напряжения сдвига вязкого течения углеводородных растворов четырех образцов НПС в зависимости от скорости сдвига касательного напряжения вида деформации, температуры и способа синтеза смолы.

Экспериментальная часть

Синтез НПС осуществляли каталитической олигомеризацией непредельных углеводородов содержащихся во фракции ЖПП с пределами выки-

пания 130...190 °С и суммарным содержанием непредельных соединений (стирол, дициклопентадиен, α -метилстирол) свыше 50 % производства ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» [2]. В качестве катализаторов олигомеризации сырья в синтезе НПС-1 и НПС-2 использовали каталитическую систему $\text{TiCl}_4\text{:Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при мольном соотношении 1:0,3 и концентрации TiCl_4 – 2 мас. %, а в синтезе НПС-3 и НПС-4 использовали AlCl_3 в количестве 2 мас. % от веса фракции. По окончании полимеризации реакционную массу дезактивировали оксидом пропилена до значения $\text{pH}=7$ водной вытяжки. Образцы НПС-1 и НПС-3, в отличие от образцов НПС-2 и НПС-4, содержали дополнительно 5 % окисленного подсолнечного масла с вязкостью 1200 с по ВЗ-246 (сопло 4 мм).

В работе использовали технический чистый TiCl_4 (99,9 %) без дополнительной очистки, AlCl_3 – реактивный, чистотой 98 % без дополнительной очистки, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ – в виде раствора в гептане концентрацией 196 г/л. Оксид пропилена – чистота 99,5 %.

Реологические свойства 67...68 %-х углеводородных растворов НПС исследовали с помощью ротационного вискозиметра Реотест-2 при одноосном растяжении вязкотекучего слоя в режимах прямой и обратной деформации в интервале скоростей напряжения сдвига 1,5...1312 c^{-1} и температур от 293 до 363 К с шагом 10 К.

По спектру динамической вязкости растворы НПС-1 – НПС-4 являются типичными псевдопластическими жидкостями. Они текут аналогично растворам полимеров, расплавам термопластов, каучуков, то есть с увеличением скорости сдвига γ эффективная вязкость η , растворов НПС экспоненциально снижается. При многократных прямой (1,5 $\rightarrow$ 1312 c^{-1}) и обратной (1,5 $\leftarrow$ 1312 c^{-1}) деформациях растворов зависимости вязкости от скорости сдвига практически совпадают между собой. Растворы НПС проявляют высокую упругость, они текут при напряжении сдвига, на два порядка превышающем вязкость (рис. 1, 2).

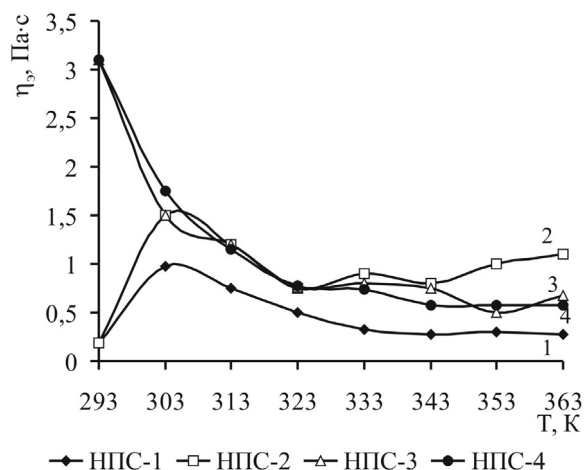


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости углеводородных растворов нефтеполимерных смол от температуры

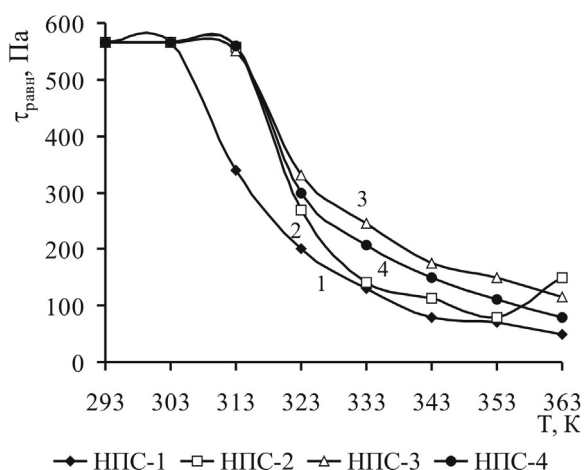


Рис. 2. Зависимость равновесного напряжения сдвига вязкоупругого течения растворов нефтеполимерных смол от температуры

В зависимости от типа катализатора олигомеризации фракции вязкотекучесть растворов НПС выделилась в две группы кривых, различающихся по эффективной вязкости, рис. 1. Растворы НПС-1 и НПС-2, синтезированных в присутствии каталитической системы $TiCl_4:Al(C_2H_5)_3$, начинают течь при 293 К с самой низкой эффективной вязкостью, которая с повышением температуры нарастает до всплеска при 303 К с последующим постепенным снижением и переходом в равновесное состояние (зависимости 1 и 2). При 303 К в растворах НПС-1 и НПС-2 происходит сверхструктурирование (гель-эффект), за счет которого, по-видимому, вязкость с повышением температуры до 363 К поддерживается на более высоком уровне, чем при 293 К, особенно в растворе НПС-2.

Нефтеполимерные смолы, синтезированные в присутствии $AlCl_3$, образуют более вязкие растворы при 293 К (зависимости 3 и 4). Однако, с повышением температуры их вязкость значительно уменьшается и переходит в равновесие после 323 К. Отличительной особенностью этой пары растворов НПС является то, что обе смолы текут во всем ин-

тервале температур почти с одинаковой вязкостью. После 323 К все НПС образуют тиксотропные растворы с вязкостью, не зависящей от температуры. В этих термодинамических равновесных условиях скорость релаксации надмолекулярной структуры растворов НПС превышает скорость ее разрушения. Как видно (рис. 1), динамическая вязкость зависит не только от состава раствора, температуры, реологических параметров ее определения, но и от предыстории жидкости.

Вязкоупругое течение растворов НПС (рис. 2) можно количественно описать с помощью степенного закона изменения напряжения сдвига от его скорости:

$$\tau = \tau_s + k\gamma^n,$$

где τ_s — статическое напряжение сдвига, Па; k — коэффициент консистенции (структурированности) раствора, Па·с; γ — скорость деформационного сдвига, s^{-1} ; n — показатель неньютоновского поведения жидкости (табл.).

Таблица. Реологические параметры растворов НПС (эффективная и равновесная вязкость, статическое напряжение сдвига, коэффициент консистенции и показатель неньютоновского поведения)

T, K	НПС-1					НПС-2				
	$\eta_{эф}$, Па·с	$\eta_{равн}$, Па·с	τ_s , Па	k, Па	n	$\eta_{эф}$, Па·с	$\eta_{равн}$, Па·с	τ_s , Па	k, Па	n
293	0,19	0,14	1,16	-0,40	1,16	0,19	0,25	1,16	0,02	1,05
363	0,27	0,04	0,29	-0,57	0,68	1,10	0,08	1,74	0,07	0,53
T, K	НПС-3					НПС-4				
	$\eta_{эф}$, Па·с	$\eta_{равн}$, Па·с	τ_s , Па	k, Па	n	$\eta_{эф}$, Па·с	$\eta_{равн}$, Па·с	τ_s , Па	k, Па	n
293	3,10	0,15	4,65	0,47	0,82	3,10	0,44	4,65	0,47	0,90
363	0,67	0,08	1,16	-0,26	0,65	0,58	0,05	0,87	-0,30	0,60

В логарифмических координатах зависимости между напряжением сдвига и его скоростью для всех растворов НПС линейные с коэффициентами корреляции от 0,95 до 0,99, что позволило с достаточной точностью определить значения коэффициентов k и n (табл.). По значениям n видно, что с повышением температуры свойства растворов НПС приближаются к неньютоновским жидкостям, что подтверждает их псевдопластичность. Например, при 363 К реологическое поведение раствора НПС-2 соответствует уравнению:

$$\tau = 1,74 + 0,07\gamma^{0,53},$$

а раствор НПС-4 описывается уравнением:

$$\tau = 0,87 - 0,30\gamma^{0,60}.$$

Известно, что зависимость коэффициента k от температуры и молекулярной массы полимера эквивалентна зависимости вязкости от этих же факторов [7]. Учитывая небольшой разброс значений k и равновесной вязкости в зависимости от температуры и условия синтеза НПС (табл.) можно сделать предположение о монодисперсности олигомеров независимо от природы катализатора олигомеризации фракций ЖПП.

Выводы

1. На основе фракции жидких продуктов пиролиза с использованием катализаторов катионного типа получены нефтеполимерные смолы, а также их композиции с окисленным растительным маслом.
2. Установлено что динамическая вязкость смол зависит от состава раствора, температуры, реологических параметров ее определения. Полученные реологические характеристики позволяют сделать вывод о нешироком молекулярно-массовом распределении полученных олигоме-

ров независимо от природы используемого катализатора.

3. Исследованы изменения динамической вязкости и напряжения сдвига вязкого течения углеводородных растворов нефтеполимерных смол в зависимости от скорости сдвига касательного напряжения деформации, температуры и способа полимеризации. Установлено, что с повышением температуры свойства растворов смол приближаются к неньютоновским жидкостям, что подтверждает их псевдопластичность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 302 с.
2. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2079514 Рос. Федерация. № 94012404/04; заявл. 07.04.1994; опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14. – 4 с.
3. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2057764 Рос. Федерация. № 5048632/04; заявл. 18.06.1992; опубл. 10.04.1996, Бюл. № 10. – 3 с.
4. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Иволин В.Р., Но Б.И., Бутов Г.М., Думский С.Ю., Моков В.М., Паршин Г.Ю. Синтез карбоксилсодержащей нефтеполимерной смолы на базе смолы иницированной олигомеризации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 4. – С. 23–25.
5. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. Озонирование алифатических нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – № 2. – С. 43–46.
6. Краснобаева В.С., Соколова И.Д., Чувакова И.В., Могилович 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.
7. Малкин А.Я., Виноградов Г.В. Разрушение полимеров в вязкотекучем состоянии при растяжении // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. 27А. – № 2. – С. 227–237.

Поступила 04.06.2010 г.

УДК 678.724.23:66.095.262.002.51

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА «POLIMIR» ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА В ООО «ТОМСКНЕФТЕХИМ»

И.Г. Климов

ООО «Томскнефтехим»

E-mail: mea@tnhk.ru

Представлены результаты выполнения программы развития производства полиэтилена высокого давления на базе ООО «Томскнефтехим» путем совершенствования технологического процесса с целью увеличения конверсии этилена, повышения качества продукции, расширения марочного ассортимента. Приведено сравнение с проектными показателями процесса, уровнем развития техники на других отечественных предприятиях, достижениями лучших мировых технологий.

Ключевые слова:

Полиэтилен, полиэтилен высокого давления, смешанное иницирование, модернизация, технология.

Key words:

Polyethylene, high pressure polyethylene, mixed initiation, modernization, technology.

Достигнутый к настоящему времени уровень производства полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в 17 млн т. в год ранее обеспечивался в равной степени созданием мощностей по двум типам технологий — с использованием автоклавных или трубчатых реакторов полимеризации, каждый из которых имел ряд преимуществ и недостатков, сравнение которых подробно приведено в [1]. В последние годы вклад автоклавных процессов в растущих объемах производства постоянно снижался и к

концу текущего десятилетия составит не более 30 % [2]. Прогнозируется дальнейшая специализация автоклавных процессов на производстве сополимеров с полярными мономерами, а процессов с трубчатыми ректорами — гомополимерных марок [3].

Упрощенная принципиальная технологическая схема процессов с трубчатыми реакторами представлена на рис. 1. Многообразие действующих производств и ряда лицензируемых технологий описывается различиями в следующих характери-