

УДК 678.7;542.943.5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, В.Д. Огородников*

Томский политехнический университет

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: aatroyan@sibmail.com

Рассмотрено модифицирование нефтеполимерных смол, полученных каталитической полимеризацией дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза, с помощью реакции озонирования. Исследовано влияние технологических параметров процесса (температуры, концентрации раствора смолы) на свойства продуктов. Полученные модифицированные смолы обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, полимеризация, нефтеполимерные смолы, модификация, озонирование, лакокрасочные материалы.

Key words:

Liquid products of pyrolysis, polymerization, petroleum resins, modification, ozonization, paint and varnish materials.

Введение

Наряду с основными продуктами (этилен, пропилен и бутилены) в процессе пиролиза углеводородного сырья образуются значительные (20...40 %) количества побочных жидких продуктов с более высокой молекулярной массой, требующих квалифицированного использования. При эксплуатации колонны К-27 установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» в режиме повышения температуры верха колонны до 150...160 °С можно получить фракцию с преимущественным содержанием дициклопентадиена, диметилдициклопентадиена, индена [1]. Одним из перспективных и наименее затратных направлений использования данной фракции является её полимеризация с целью получения циклоалифатических нефтеполимерных смол (НПС).

Наряду с неоспоримыми достоинствами, такими как способность к пленкообразованию, химическая стойкость, высокая водостойкость, светостойкость, теплостойкость, хорошая растворимость в органических растворителях, НПС обладают некоторыми недостатками – невысокой адгезией к различным поверхностям и пониженной устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Для устранения таких недостатков, а также улучшения эксплуатационных характеристик НПС и расширения области их применения необходимо осуществлять их модифицирование.

Наиболее доступным методом модифицирования является введение полярных кислородсодержащих групп, в частности карбоксилирование, которое осуществляется взаимодействием смол с α , β -ненасыщенными карбоновыми кислотами и их ангидридами [2, 3]. Однако эти способы либо являются недостаточно селективными, либо требуют дополнительных затрат (сложное технологическое оформление), приводят к образованию сточных вод и, как правило, ухудшают цветность пленкообразующих.

Альтернативным и перспективным решением задачи модифицирования НПС является озонирование [4, 5]. Это связано с тем, что озон, по сравнению с кислородом, является более энергичным окислителем, способным с высокой скоростью при низких температурах селективно реагировать с непредельными связями углеводородных фрагментов НПС, в том числе и пространственно затрудненными. Кроме того, использование озона позволяет избежать образования большого количества отходов, отделение которых от продуктов реакции и утилизация требует больших дополнительных затрат [6, 7]. Таким образом, модифицирование НПС с помощью озонирования позволит снизить неуправляемую окисляемость смол кислородом воздуха за счет уменьшения количества кратных связей, способно привести к улучшению адгезионных свойств за счет введения полярных групп, а формирование в структуре молекул реакционноспособных групп открывает возможности дальнейшей направленной химической модификации и направленного регулирования процесса модификации.

Целью настоящей работы является исследование процесса селективного окисления циклоалифатических (дициклопентадиеновых) НПС, обладающих высокой непредельностью, обусловленной, в основном, периферийными олефиновыми фрагментами, путем взаимодействия с озono-кислородной смесью.

Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе являются НПС, полученные полимеризацией непредельных соединений дициклопентадиеновой фракции (ДФ) с температурами выкипания 130...190 °С (НПС_{ДФ}). Полимеризацию непредельных соединений ДФ проводили в стеклянном реакторе с механическим перемешивающим устройством в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (мольное соотношение – 1:0,33),

концентрация TiCl_4 – 2 мас. %, при температуре 80 °С и продолжительности реакции 3 ч. По окончании полимеризации реакцию массу дезактивировали окисью пропилена до значения $\text{pH}=7$ водной вытяжки. После отгонки непрореагировавших углеводородов получили НПС_{ДФ}, характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики НПС_{ДФ}

Характеристики	НПС _{ДФ}
Молекулярная масса, у.е.	300
Температура размягчения по КиШ, °С	70,0
Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г	99,7
Кислотное число, мг $\text{KOH}/\text{г}$	1,0
Цвет 50 %-го раствора, мг $\text{I}_2/100$ см ³ KI	300
Адгезия, балл	3
Прочность при изгибе, мм	12
Прочность при ударе, см	<3

Озонирование НПС_{ДФ} проводили в стеклянном реакторе барботажного типа при температуре 5, 20, 60 °С, концентрации раствора 10, 20, 40 мас. %, продолжительности процесса 40 мин.

Для получения озono-кислородной смеси использовали генератор озона «Озон-10» фирмы ООО «Инко» (г. Томск). Расход кислорода составлял 0,05 с⁻¹, концентрация озона в озono-кислородной смеси 2 %. Концентрацию озона определяли йодометрическим методом (погрешность определения составляет 5...10 %). Санитарная норма содержания озона в атмосфере помещения 0,1 мг/м³. НПС по токсикологической характеристике относится к 3 классу опасности, который определяется наличием выделения в воздушную среду паров стирола и ксилола. Предельно допустимая концентрация ксилола в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м³, стирола – 5 мг/м³.

ЯМР ¹H-спектры регистрировали с помощью спектрофотометра «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при рабочей частоте 300 МГц и температуре 25 °С. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра «NICOLET 5700» в диапазоне 400...4000 см⁻¹.

Адгезию покрытий к стеклу определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78/ИСО 2409, прочность пленок при изгибе определяли с использованием прибора ШГ-1, цвет 50 %-го раствора НПС определяли по йодометрической шкале [8].

Обсуждение результатов

Для исследования строения и структурного состава НПС_{ДФ}, т. е. характера и сочетания предельных, непредельных и ароматических структур в их молекулах, использовали методы ЯМР ¹H- и ИК-спектроскопии, рис. 1.

По данным ЯМР ¹H-спектра НПС_{ДФ} были определены значения нормализованных интегральных

интенсивностей шести основных типов протонов (табл. 2).

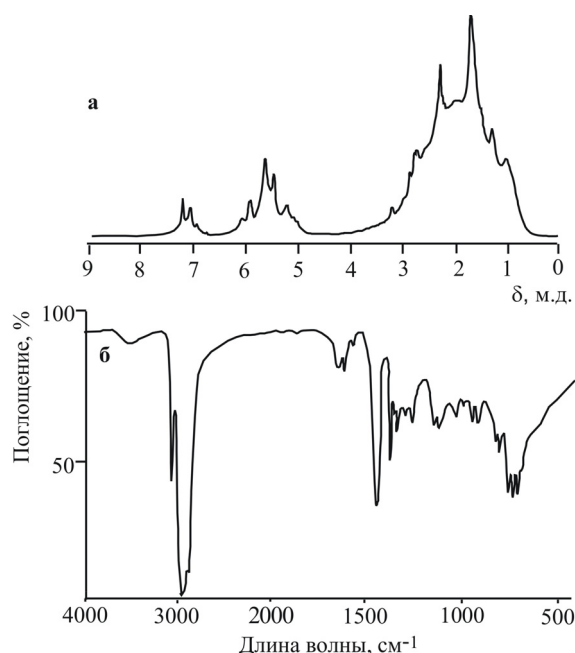


Рис. 1. ЯМР ¹H (а) и ИК-спектры НПС_{ДФ} (б)

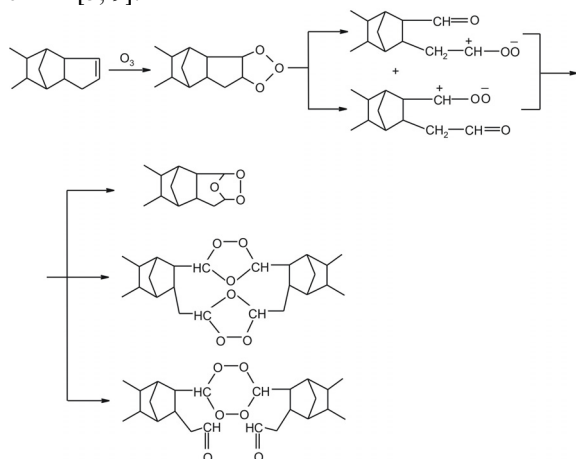
Таблица 2. Значения нормализованных интегральных интенсивностей I протонов НПС_{ДФ}

Тип протона, δ (м.д.)	I , %
Ароматические А (6,2...8,0)	0,5
Олефиновые В (4,0...6,2)	13,5
Метильные и метиленовые в α -положении к ароматическому кольцу и olefinovым связям С (2,0...3,6)	27,9
Метиновые парафинов и нафенов D (1,5...2,0)	24,6
Метиленовые парафинов и нафенов E (1,05...1,5)	22,1
Метильные F (0,5...1,05)	11,1

Из данных табл. 2 видно, что в структуре НПС_{ДФ} практически не содержится ароматических фрагментов (тип А), однако значительно больше фрагментов с непредельными связями (тип В). Сигналы ненасыщенных связей в области 5...6 м.д. относящихся к ациклическим, циклопентадиеновым и норборненовым двойным связям, свидетельствуют об определяющем вкладе дициклопентадиеновых фрагментов в структуру смолы. В ИК-спектре этой смолы практически отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп в ароматическом кольце. Пики поглощения при 705 и 750 см⁻¹ указывают на присутствие в структуре эндо- и экзо-звеньев полидициклопентадиена, а наличие пиков поглощения при 1610 и 1580 см⁻¹ свидетельствует о содержании циклопентадиеновых и норборненовых двойных связей.

Наличие в структуре НПС_{ДФ} значительного количества непредельных связей, (бромное число 99,7 г $\text{Br}_2/100$ г), позволяет с достаточной точностью предположить, что воздействие озона будет

направлено именно на взаимодействие с олефиновыми фрагментами. Взаимодействие озона с непредельными фрагментами НПС_{ДФ} включает ряд последовательных превращений: 1,3-диполярное циклоприсоединение озона к двойным связям с образованием 1,2,3-триоксоланов, их распад на карбонильные соединения и карбонилпероксиды, 1,3-диполярное циклоприсоединение промежуточных соединений с образованием 1,2,4-триоксоланов и продуктов межмолекулярного взаимодействия [5, 9]:



Для озонированных НПС_{ДФ} (ОНПС_{ДФ}) были определены физико-химические характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Физико-химические характеристики ОНПС_{ДФ}

Характеристики	Конц. р-ра НПС, %	Температура озонирования, °С			Исходн. НПС _{ДФ}
		5	20	60	
Активный кислород, %	10	0,36	0,30	0,28	0
	20	0,22	0,20	0,17	
	40	0,18	0,17	0,16	
Бромное число, г Br ₂ /100 г	10	87,8	90,6	93,3	99,7
	20	90,8	92,1	92,5	
	40	91,0	93,1	95,3	
Молекулярная масса, у.е.	10	720	500	470	300
	20	650	470	420	
	40	540	430	400	
Температура размягчения по КиШ, °С	10	96	86	85	70
	20	90	85	81	
	40	88	80	80	
Цвет 50 %-го раствора, мг I ₂ /100 см ³ KI	10	220	250	280	300
	20	250	280	280	
	40	250	280	300	

Полученные результаты позволяют выявить общие закономерности процесса озонирования НПС_{ДФ}. Установлено, что процесс озонирования сопровождается снижением бромного числа, характеризующего содержание двойных связей, и увеличением активного кислорода (суммы озонидных, пероксидных и гидропероксидных групп). Появление в процессе озонирования полярных групп приводит к увеличению температуры размяг-

чения и увеличению молекулярной массы, вероятно за счет образования полимерных озонидов. Следует также отметить, что озонирование НПС_{ДФ} приводит к улучшению цветности растворов, полученных на основе ОНПС_{ДФ}.

Увеличение концентрации раствора приводит к снижению степени озонирования (уменьшение содержания активного кислорода), увеличению молекулярной массы и температуры размягчения. Увеличение температуры процесса в исследуемом интервале не приводит к существенному изменению степени озонирования и свойств полученных ОНПС.

На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов исходной НПС_{ДФ} и ОНПС_{ДФ}, полученной при концентрации раствора НПС в ксилоле 10 мас. % и температуре процесса 5 °С.

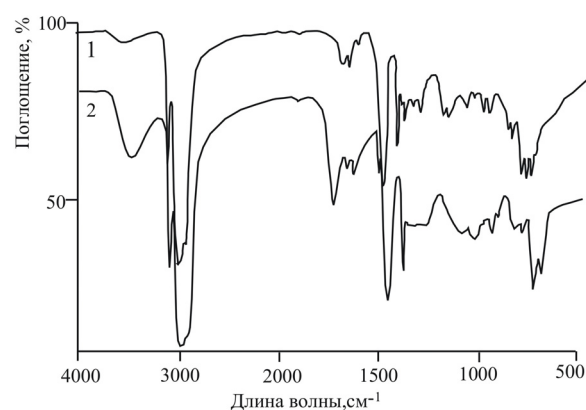


Рис. 2. ИК-спектры: 1) НПС_{ДФ} и 2) ОНПС_{ДФ}

В ИК-спектрах ОНПС_{ДФ} необходимо отметить появление полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1740...1700 см⁻¹) и области 3400...3000 см⁻¹, принадлежащие ОН-группам. Карбоксильные группы образуются при параллельно протекающих процессах разложения озонидов под действием кислорода. Также появляются сильные полосы поглощения в области 1080 см⁻¹, что свидетельствует об образовании 1,2,4-триоксолановых озонидных циклов [5].

На основе исходных и озонированных НПС были получены покрытия и исследованы их характеристики, табл. 5.

Таблица 5. Свойства покрытий на основе НПС_{ДФ} и ОНПС_{ДФ}

Характеристики	ОНПС _{ДФ} , полученные при температуре озонирования, °С			Конц. р-ра НПС, %	НПС _{ДФ}
	5	20	60		
Адгезия, балл	1	1	1	10	3
	1	1	1	20	
	2	2	2	40	
Прочность при изгибе, мм	2	2	4	10	12
	2	4	4	20	
	4	4	6	40	

Следует отметить, что все пленки имеют прозрачную однородную поверхность без посторонних

включений. Из результатов, приведенных в табл. 5, видно, что покрытия, полученные на основе ОНПС_{ДФ}, обладают улучшенными адгезионными и эластическими свойствами по сравнению с покрытием на основе исходной НПС_{ДФ}.

Выводы

1. Исследовано озонирование растворов циклоалифатических нефтеполимерных смол в интервале концентраций 10...40 мас. % и температур 5...60 °С. Показано, что в процессе модифицирования циклоалифатических нефтеполимерных смол происходит увеличение содержания активного кислорода, уменьшение величины бромного числа, характеризующее наличие двойных связей, увеличение молекулярной массы. Появление полярных групп в структуре нефтеполимерных смол приводит к увеличению температуры размягчения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермизин К.В., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Бондалетова Л.И., Троян А.А., Ионова Е.И., Мананкова А.А., Манжай В.Н. Получение широкого ассортимента углеводородных олигомеров на основе кубовых продуктов колонны К-27 установки ЭП-300 // Химическая промышленность. — 2009. — Т. 86. — № 6. — С. 304–313.
2. Братичак М.М., Ромашко І.С., Політікова Л.Г., Мітіна Н.Е. Нафтополімерні смоли з функціональними групами. Синтез, властивості, застосування // Хім. пром-сть України. — 2006. — № 3. — С. 8–11.
3. Ермилова Т.А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: дис. ... канд. хим. наук. — Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. — 135 с.
4. Троян А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Озонирование ароматических нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 73–77.

2. Увеличение рабочей концентрации раствора смол от 10 до 40 мас. % понижает степени озонирования (содержание активного кислорода), уменьшает молекулярную массу и температуру размягчения. Снижение температуры процесса от 60 до 5 °С не оказывает существенного влияния на степень озонирования, но приводит к увеличению молекулярной массы и температуры размягчения.
3. Модифицированные нефтеполимерные смолы характеризуются меньшей цветностью, а покрытия на их основе обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для экономичных лакокрасочных материалов.
4. Процесс модификации смол с помощью озон-кислородной смеси является экологически чистым ввиду использования в качестве окислителя кислорода и полной утилизации используемого озона.

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. 43–45.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями // Успехи химии. — 1980. — Т. 49. — № 12. — С. 2344–2376.
7. Григорьев Е.И., Береснев В.В. Использование озона в химии и технологии синтетического каучука // Каучук и резина. — 1999. — № 6. — С. 35–41.
8. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. — М.: Высшая школа, 1987. — 264 с.
9. Хазова Е.А., Шугурова Н.Н., Григорьева Е.И., Докучаева И.С., Ликумович А.Г., Самуилов Я.Д. Изменение функционального состава при озонлизе каучука СКЭПТ // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — № 7. — С. 1186–1190.

Поступила 26.05.2010 г.