УДК 66.094.3-92

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Федорова О.Ю., Бокова Е.В., Волгина Т.Н., Мананкова А.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: volgina_t@mail.ru

Одним из наиболее перспективных путей переработки жидких продуктов пиролиза является получение из них олигомерных продуктов – нефтеполимерных смол, которые используются для производства синтетических олиф, масляно-смоляных лаков, алкидных смол, а также в качестве добавок в различные лакокрасочные композиции. Основными достоинствами нефтеполимерных смол является их способность к пленкообразованию, а также водостойкость и высокая температура размягчения. Наряду с достоинствами НПС имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость. В работе исследована модификация нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза. Модификацию проводили в стеклянном электролизере со свинцовыми электродами в течение 30–40 мин при температуре 18–20°С и плотности тока 0,2–0,5 А/см^2. Окисляющими агентами являлись $H_2S_2O_8$, H_2SO_5, H_2O_2, O_2 и O_3. Установлено, что кислородсодержащие группы, введенные в структуру смолы посредством ее непрямого окисления, улучшают свойства смолы и эксплуатационные характеристики пленок на ее основе.

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, модификация, окислители, жидкофазное и электрохимическое окисление, физико-механические характеристики, пленкообразующие материалы, электролиз серной кислоты

OXIDIZING MODIFICATION OF DICYCLOPENTADIENE CONTAINING PETROLEUM RESINS

Fedorova O.Y., Bokova E.V., Volgina T.N., Manankova A.A.

National Research «Tomsk Polytechnic University», Tomsk, e-mail: volgina_t@mail.ru

One of the most promising ways of pyrolysis liquid products is to get them out of oligomeric products – petroleum resins, which are used for production of synthetic drying oils, oleo-resin varnish, alkyd resins, and as additives in different paint compositions. The main advantages of petroleum resin are their ability to film formation, as well as water resistance and high softening point. But along with the benefits, petroleum resin have disadvantages the main of which are low adhesion and high oxidation. In the paper oxidizing modification of the petroleum resin cyclopentadiene fraction of liquid products of pyrolysis was investigated. Modification was carried out in a glass electrolytic cell with lead electrodes for 30–40 min at 18–20° C and a current density of 0,2–0,5 A/cm^2. The main oxidizing agents were $H_2S_2O_8$, H_2SO_5, H_2O_2, O_2 and O_3. It is established that the oxygen-containing groups entered into structure by means of indirect oxidation, improve properties of petroleum resin and films characteristics on its basis.

Keywords: liquid products of pyrolysis, petroleum resins, modification, oxidizers, liquid-phase and electrochemical oxidation, physic-mechanical characteristics, film-forming materials, electrolysis of sulfuric acid

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов – этилена и пропилена – образуется большое количество побочных продуктов, называемых жидкими продуктами пиролиза. Перспективным направлением использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) – термопластичных полимеров с температурами размягчения от 60 до 150°С. НПС имеют широкий спектр применения и прежде всего в качестве заменителя известных и широко используемых дорогостоящих и дефицитных продуктов переработки древесины и растительного масла. Образующиеся продукты применяются в лакокрасочной промышленности, дорожном строительстве, производстве резинотехнических изделий, для приготовления проклеивающих составов, изготовления нетоксичных древесных плитных материалов [5].

Основными достоинствами НПС является их способность к пленкообразованию, а также водостойкость и высокая температура размягчения. Но наряду с достоинствами НПС, не содержащие в своем составе функциональных групп, кроме ненасыщенных связей имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость, и, следовательно, отсутствие требуемого комплекса свойств, что существенно сужает область их практического использования. Улучшение характеристик смол осуществляют по двум направлениям – в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций, а также модификации собственно НПС. Улучше-

ния характеристик смол можно достигнуть в результате химической модификации синтезированных олигомеров различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом, ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) и др. [3].

Так сополимеризация непередельных компонентов фракций жидких продуктов пиролиза с метил- и бутилметакрилатом под действием тетрахлорида титана и каталитической системы тетрахлорид титана-диэтилалюминийхлорид приводит к получению более темных модифицированных НПС, совместимых с окисленными растительными маслами, а пленки на их основе обладают более высокой адгезией и эластичностью по сравнению с немодифицированными НПС [4]. Полимеризация смеси фракций C_5 и C_9 при последовательном добавлении катализатора и 0,2–0,5% малеинового ангидрида приводит к образованию смолы с температурой размягчения более 100°С [2]. При этом малеиновый ангидрид легко взаимодействует с диенами, образуя аддукты и препятствуя появлению большого количества побочных маслообразных продуктов.

Малеиновый ангидрид также является и самым популярным реагентом для химической модификации НПС. При обработке НПС 15% малеиновым ангидридом при температуре 180–200°С в течение 12 ч происходит полное подавление ее окисляемости [6]. Модификация НПС малеиновым ангидридом в присутствии различных добавок (органических фосфатов, металлов II группы, углекислого газа) приводит к получению смолы с высокой стойкостью к повышенным температурам и атмосферным воздействиям. Обработка НПС α,β-ненасыщенными многоосновными кислотами улучшает проклеивающие свойства составов на их основе, водостойкость. Однако перечисленные методы не являются селективными.

Цель настоящего исследования заключается в модификации НПС на основе дициклопентадиенсодержащей фракции жидких продуктов пиролиза посредством введения кислородсодержащих групп в структуру молекулы окислительными агентами, получаемыми при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

Материал и методы исследования

В качестве исходного сырья для получения нефтеполимерной смолы применяли фракцию жидких продуктов пиролиза производства ООО «Томскнефтехим» с повышенным содержанием цикло- и дициклопентадиена.

НПС получали каталитической полимеризацией при температуре 60°С в течение 60 минут при постоянном перемешивании под действием каталитической системы $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$ (не более 1% от массы исходного сырья). Реакционную массу после полимеризации дезактивировали оксидом пропилена, далее сушили на воздухе в чашках Петри до полного удаления растворителя.

Окислительный агент представлял собой смесь, состоящую из моно- и надсерной кислот, пероксида водорода, озона и кислорода, полученных in situ при электролизе серной кислоты.

При модификации 10% раствор НПС в толуоле добавляли к серной кислоте в соотношении 1:3. Концентрацию кислоты варьировали от 5 до 40% (масс.). Окисление проводили в стеклянном электролизере со свинцовыми электродами в течение 40 мин при температуре 18–20°С и плотности тока 0,5 А/см^2. По окончании процесса органический слой отделяли и высушивали до полного удаления растворителя. В ряде экспериментов выделение смолы из реакционного раствора проводили осаждением в этанол. Полученную смолу отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Состав фракции жидких продуктов пиролиза определяли по данным хроматографического анализа на хроматографе «ХромосГХ-1000». Исследование строения и структурного состава НПС проводили с помощью ИК- и ЯМР ^{1}Н-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «ФТ-801» в диапазоне длин волн 400–4000 см$^{-1}$. ЯМР ^{1}Н – спектры снимали на спектрометре «AVANSE AV 300» фирмы «Bruker» с рабочей частотой 300 МГц. Молекулярную массу полученных образцов определяли с помощью гель-проникающей хроматографии, используя жидкостный хроматограф AGILENT 1200. Характеристики НПС и покрытий, полученных на их основе, оценивали по ГОСТ.

Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что для повышения адгезии и снижения окисляемости смолы рекомендуется вводить в ее структуру кислородсодержащие группы: гидроксильную, карбоксильную, эпоксидную или озонидную [9]. Мягкое окисление НПС в форме разбавленных растворов возможно проводить в присутствии перманганата калия, гипохлорита натрия, пероксида водорода [1] и кислорода воздуха [6]. Но зачастую использование такого рода окислителей значительно ухудшает цветность пленкообразующих.

Поэтому в данной работе для селективного окисления предлагается использовать комплекс окислителей, состоящий из неорганических кислородсодержащих соединений, имеющих высокий окислительный потенциал – O_2 (1,23 В), O_3(2,07 В), H_2O_2 (1,77 В), $H_2S_2O_8$ (2,12 В), H_2SO_5 (1,81 В). Образование данных соединений происходит при электролизе водных растворов серной кислоты на свинцовых электродах [8].

Согласно результатам хроматографического анализа, исходная фракция содержит большое количество ди- и циклопентадиена (суммарное содержание ~57% масс.), индена и его производных (~22% масс.), а также замещенных производных бензола (~18,7% масс.).

При исследовании НПС и нефтяных углеводородных смол в ЯМР ^{1}Н-спектрах выделяют протоны шести типов, характеризующиеся определенными значениями химического сдвига (м.д.): ароматические – 6,2...8,0; олефиновые – 4,0...6,2; метильные и метиленовые в α-положении к бензольному кольцу или двойной связи – 2,0...3,6; метиновые парафинов и нафтенов – 1,5...2,0; метиленовые парафинов и нафтенов – 1,05...1,5; метильные – 0,5...1,05 [1]. Исходная НПС представляет собой олигомер с содержанием олефиновых протонов 13,8% (табл. 1). Наличие интенсивного сигнала мостиковых протонов структур 1-метилнорборнена и норборнана в диапазоне химических сдвигов 2,0 – 3,6 м.д. указывает на наличие сополимеров на основе ДЦПД в составе НПС. Также в ЯМР ^{1}Н – спектрах смол наблюдается группа сигналов в области 4,8…5,4 м.д., относящаяся к ациклическим двойным связям [7].

Таблица 1

Значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов (%)

Тип протона (δ м.д.)	Исходная смола	Концентрация серной кислоты, % масс.			
		10%	20%	30%	40%
A (6,2..8,0)	2,8	24,8	25,0	25,0	24,5
B (4,5..6,2)	13,8	5,5	5,5	5,5	5,7
C (2,1..4,5)	32,9	30,1	29,4	29,8	29,3
D (1,5..2,1)	27,4	25,5	25,8	26,0	26,4
E (1,05..1,5)	15,0	9,4	10,0	9,2	9,7
F (0,5..1,0)	8,1	4,7	4,3	4,5	4,4

По данным ИК- и ЯМР ^{1}Н-спектроскопии установлено, что в структуре НПС, полученной каталитической полимеризацией дициклопентадиенсодержащей фракции, практически не содержится ароматических фрагментов: значение нормализованных интегральных интенсивностей ароматических протонов по данным ЯМР ^{1}Н–спектроскопии – 2,8%, наличие полосы поглощения низкой интенсивности в области 1500 см$^{-1}$ ИК-спектра. Также интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний (1600–1690 см$^{-1}$) в группах C = C позволяет говорить о наличии циклопентеновых и нороборненовых двойных связях в структуре исходной НПС

В ИК-спектрах окисленной смолы (табл. 2) появляются полосы поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1700 см$^{-1}$), интенсивность которых растет с увеличением продолжительности процесса окисления. С углублением реакции в спектрах усиливается поглощение в области 3400 см$^{-1}$, обусловленное колебаниями гидроксильных групп. Очень широкий спектр полосы указывает на то, что гидроксильная группа находится в связанном состоянии. При ~1000 см$^{-1}$ наблюдается появление очень слабых полос, характеризующих перекиси и эпоксисоединения.

Таблица 2

Относительная интенсивность характеристических частот в ИК-спектрах образцов исходной и окисленной смол

Длина волны, см$^{-1}$	Функциональная группа, %	Исходная смола	Концентрация серной кислоты, %			
			10%	20%	30%	40%
755	–CH_3	1,3	1,59	1	отсут.	отсут.
1100	–O–	–	0,34	0,44	–	0,43
1700	–C = O	0,5	0,97	–	0,89	0,86
3400	–OH	0,67	1,14	–	1,11	1,11

Наличие в структуре смолы значительного количества непредельных связей позволяет предположить, что модификация комплексным окислителем, регенерируемым электрохимически (КОРЭ), в основном будет направлена на взаимодействие с олефиновыми фрагментами НПС. Это подтверждается результатами ЯМР ^{1}Н-спектроскопии: уменьшение более чем на 50% содержания олефиновых протонов в области химического сдвига 4,5..6,2 м.д.

В условиях эксперимента максимальная концентрация кислородсодержащих групп в структуре НПС достигается при использовании окислительной системы, получаемой при электролизе 40 % серной кислоты, что обусловлено количеством окислителей, которое по литературным источникам для данной концентрации кислоты является максимальным [8]. Появление полярных групп в процессе модификации смолы приводит к увеличению ее молекулярной массы (табл. 3) как для непереосажденных, так и для переосажденных образцов.

Таблица 3

Молекулярная масс (M_n) и молекулярно-массовое (D) распределение образцов НПС

Показатель	Концентрация электролита							
	Без переосаждения				После переосаждения			
	0	20 %	30 %	40 %	0	20 %	30 %	40 %
M_n	500	738	793	771	750	1291	1232	1656
D	–	6,36	6,37	7,63	–	4,43	3,73	3,36

В результате окисления растворимость исследуемой смолы в толуоле не ухудшилась, а цвет 50 % раствора НПС по иодометрической шкале значительно улучшился от 150 до 50 мг I_2/100 мл 0,5 н р-ра KI, что превосходит значения для модифицированных смол озонированием и оксихлорированием [9]. После модификации смолы прочность при ударе и твердость покрытий на ее основе не изменились. Однако внешний вид плёнок улучшился: поверхность гладкая и глянцевая. Также повысилась их эластичность и уменьшилось время высыхания «от пыли».

Заключение

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать выводы о том, что окислительная модификация смол КОРЭ, обладающих сильной окислительной способностью, позволяет селективно и в мягких условиях вводить кислородсодержащие группы по месту двойных связей, а также третичных углеродных атомов. Улучшение физико-химических характеристик – адгезии, атмосферной стойкости, гидрофильности, покрытий и цвета раствора НПС, отсутствие побочных продуктов являются главными преимуществами данного процесса.

Список литературы

1. Авдиенко О.И. Модификация нефтеполимерных смол с использованием пероксида водорода // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VII Международной конференции студентов и молодых учёных. – Томск, 2010. – С. 733–734.
2. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1965 – 135 с.
3. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.А. Гричневская // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – т. 316. – № 3. – С. 77–82.
4. Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 22 с.
5. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
6. Ермилова Т.А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: дис. ... канд. хим.наук. – Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. – 135 с.
7. Исследование процесса хранения дистиллята фракции жидких продуктов пиролиза, обогащенных дициклопентадиеном / А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51 – № 2. – С. 81–84.
8. Новиков В. Т., Волгина Т. Н., Грищенкова О. В. Исследование окислительной системы, образующейся при электролизе водных растворов серной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Вып. 11. – С. 58–60.
9. Троян А.А. Модификация нефтеполимерных смол озоном и применение полученных продуктов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 20 с.

References

1. Avdienko O.I. Modifikacija neftepolimernyh smol s ispol'zovaniem peroksida vodoroda// Perspektivy razvitija fundamental'nyh nauk: Trudy VII Mezhdunarodnoj konferencii studentov i molodyh uchjonyh. Tomsk, 2010. pp. 733–734.
2. Aliev B.C., Altman N. B. Sinteticheskie smoly iz neftjanogo syr'ja. M.: Himija, 1965 135 p.
3. Bondaletov O.V., Bondaletova L.I., Ogorodnikov V.D., Bondaletov V.G., Sutjagin V.M., Grichnevskaja L.A. Ispolzovanie ciklopentadienovoj frakcii zhidkih produktov piroliza v sinteze modificirovannyh neftepolimernyh smol // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2010. Vol. 316. no. 3. pp. 77–82.
4. Bondaletov O.V. Poluchenie modificirovannyh neftepolimernyh smol na osnove razlichnyh frakcij zhidkih produktov piroliza uglevodorodnogo syr'ja: Avtoref. dis. kand. him. nauk. Tomsk, 2011. 22 p.
5. Dumskij Ju.V., No B.I., Butov G.M. Himija i tehnologija neftepolimernyh smol. M.: Himija, 1999. 312 p.
6. Ermilova T.A. Maleinizirovannye neftepolimernye smoly i lakokrasochnye materialy na ih osnove: dis.... kand. him.nauk. Jaroslavl: NIPI lakokrasochnoj promyshlennosti, 1991. 135 p.
7. Manankova A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Ogorodnikov V.D. Issledovanie processa hranenija distilljata frakcii zhidkih produktov piroliza, obogashhennyh diciklopentadienom // Izvestija VUZov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2008. Vol. 51 no. 2. pp. 81–84.
8. Novikov V.T., Volgina T.N., Grishhenkova O.V. Issledovanie okislitel'noj sistemy, obrazujushhejsja pri jelektrolize vodnyh rastvorov sernoj kisloty // Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2005. Vol. 11. pp. 58–60.
9. Trojan A.A. Modifikacija neftepolimernyh smol ozonom i primenenie poluchennyh produktov. Avtoref. dis. kand. Him. nauk. Tomsk, 2011. 20 p.

Рецензенты:

Карауш С.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой охраны труда и окружающей среды Томского государственного архитектурно-строительного университета, г. Томск;

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.