

УДК 547(045)

ОЗОНИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ, ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.Г. Бондалетов, А.А. Троян, Н.О. Кухленкова, В.Д. Огородников

Исследовано взаимодействие алифатических, циклоалифатических и ароматических нефтеполимерных смол, полученных на основе фракции жидких продуктов пиролиза, с озоном. Установлено, что озонирование нефтеполимерных смол приводит к существенному изменению их функционального состава, появлению пероксидных, карбоксильных, карбонильных групп, что позволяет использовать их для дальнейшей модификации и расширения ассортимента смол.

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, озонирование, озон, модификация.

ВВЕДЕНИЕ

При пиролизе нефтяного сырья наряду с целевыми газообразными углеводородами образуются побочные жидкие продукты пиролиза (ЖПП), состав и выход которых зависит от параметров процесса и природы сырья. Квалифицированное использование ЖПП является необходимым условием обеспечения рентабельности и безотходности технологии пиролиза [1]. Одним из направлений переработки ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС) – олигомерных продуктов с молекулярной массой от 500 до 2500 у.е., получаемых соолигомеризацией непредельных углеводородов ЖПП [2]. НПС в настоящее время используют как заменители дефицитного натурального сырья в лакокрасочной, резиновой, целлюлозно-бумажной отраслях промышленности. Специфика применения НПС обусловлена их способностью к пленкообразованию, высокой температурой размягчения, совместимостью с окисированными растительными маслами, водостойкостью [3].

Основной недостаток НПС – низкая адгезия и высокая окисляемость покрытий, что обусловлено высокой непредельностью смол и отсутствием функциональных групп в их структуре. Одним из перспективных направлений улучшения характеристик НПС и покрытий на их основе является введение полярных групп в структуру молекулы. Наиболее доступным методом химического превращения является карбоксилирование, осуществляемое взаимодействием смол с непредельными карбоновыми кислотами и их ангидридами [4–6]. Возможно также окисление НПС кислородом воздуха, перекисями и гидроперекисями. Данные методы, однако, не

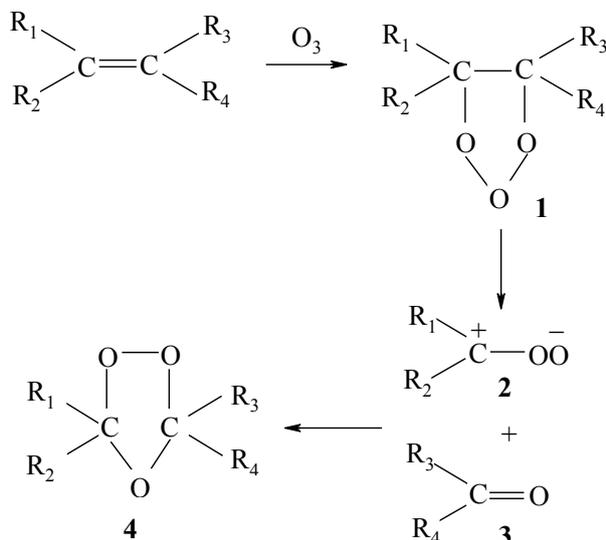
являются достаточно селективными, требуют затрат, приводят к образованию сточных вод и побочных продуктов.

Методами эффективного введения кислородсодержащих групп по двойной связи является озонирование. Реакция протекает в мягких условиях, не требует применения катализаторов и не сопровождается образованием отходов. Внедрение в структуру НПС полярных групп увеличивает возможность целенаправленного химического превращения с целью получения практически важных продуктов на их основе.

Опираясь на имеющиеся сведения о путях и скоростях превращений органических веществ при взаимодействии с озонкислородными смесями и учитывая то, что в структуре НПС присутствует значительное количество непредельных связей, можно с достаточной точностью предположить, что реакция озона будет направлена именно на взаимодействие с олефиновыми фрагментами, т.к. константа скорости реакции очень высока ($k = 4 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ л/моль·с) [7, 8].

В настоящее время установлено, что процесс озонирования олефинов начинается с присоединения молекулы озона к двойной связи. Аддукт, в котором углерод-углеродная связь еще сохраняется, получил название первичного озонида (молозонид). Его образование протекает по механизму электрофильного 1,3-диполярного циклоприсоединения через переходное состояние, в котором электрофильный кислород молекулы озона связан с атомом углерода двойной связи прочнее, чем нуклеофильный атом кислорода [10]. В большинстве случаев этот промежуточный продукт имеет структуру 1,2,3-

триоксолана (1) и вследствие малой стабильности или нормальный озонид (4). Механизм перехода молозонида к 1,2,4-триоксолану включает образование биполярного иона (2) и карбонильного соединения (3) в результате гетеролитического расщепления связей O–O и C–C в 1,2,3-триоксолановом цикле:



Возможность использования озонирования для модификации НПС до настоящего времени практически не изучалась. Сложность и относительная нестабильность состава НПС (наличие предельных, ароматических и непредельных фрагментов в структуре НПС), и соответствующая сложность химических превращений, которые могут одновременно протекать при озонировании различных типов НПС и вносить заметные вклады в совокупный процесс, требуют детального изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе являются НПС, полученные полимеризацией непредельных соединений диглицеридной (ДЦПДФ), стирольной (СФ) фракций и фракции C₅ ЖПП в присутствии каталитической системы TiCl₄–Al(C₂H₅)₃. Полимеризацию непредельных соединений проводили в эмалированном реакторе с механическим перемешивающим устройством в присутствии каталитической системы TiCl₄ – Al(C₂H₅)₃ в мольном соотношении 1 : 0,33; концентрация TiCl₄ – 2 мас. %, при температуре 80 °С и продолжительности реакции 3 ч [9].

Озонированием 10 %-ного раствора НПС в ксилоле озono-кислородной смесью (рас-

ности легко превращается в 1,2,4-триоксолан, ход O₂-O₃ – 0,05 с⁻¹, концентрация O₃ – 2 % об.) в реакторе барботажного типа при температуре 5°С и продолжительности процесса от 10 до 60 мин получали озонированные НПС (ОНПС_{С5}, ОНПС_{СФ}, ОНПС_{дцпд}).

Для исследования строения и структурного состава исходных и озонированных НПС использовали методы ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в диапазоне длин волн 400–4000 см⁻¹. ¹Н ЯМР-спектры регистрировали на приборе «AVANCE–300 МГц» (фирма «Bruker»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики исходных НПС представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики НПС

Свойства	НПС _{СФ}	НПС _{дцпд}	НПС _{С5}
Бромное число, г Br ₂ /100 г	57,0	99,7	64,0
Кислотное число, мг КОН/г	1,0	1,0	1,0
Температура размягчения по КиШ, °С	74	70	74,5
Молекулярная масса	680	300	740
Цвет, мг I ₂ /100 мл	280	280	>1400
Массовая доля летучих веществ, %	1,0	1,0	1,0
Массовая доля золы, %	2,38	2,38	0,03

Смолы представляют собой олигомерные продукты со среднечисловой молекулярной массой 680 и 740 для НПС_{СФ} и НПС_{С5}, соответственно, и 300 для НПС_{дцпд}. НПС_{дцпд} является высоконасыщенной смолой (99,7 г Br₂/100 г), в то время как НПС_{СФ} и НПС_{С5} имеют меньшие бромные числа 57,0 и 64,0 г Br₂/100 г соответственно.

Состав исходных НПС, т.е. характер и сочетания предельных, непредельных и ароматических фрагментов, исследовали с помощью ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии:

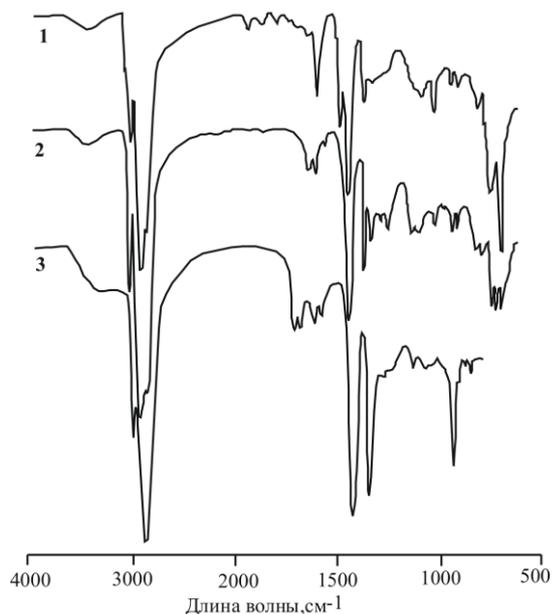


Рисунок 1 - ИК-спектры: 1 – НПС_{СФ}, 2 – НПС_{ДЦПД}, 3 – НПС_{С5}

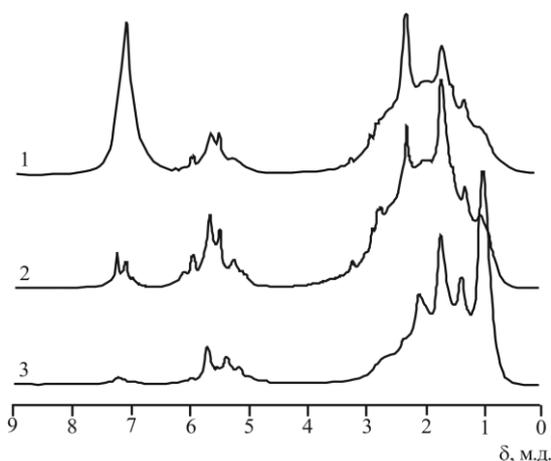


Рисунок 2 - ¹H ЯМР-спектры: 1 – НПС_{СФ}, 2 – НПС_{ДЦПД}, 3 – НПС_{С5}

По совокупности данных ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии можно предложить, что: НПС_{СФ} представляет собой сополимер стирола, дициклопентадиена, индена, α-метилстирола, винилтолуолов; НПС_{С5} – сополимер преимущественно пиперилена, изопрена, циклопентадиена и дициклопентадие-

на; в состав НПС_{ДЦПД} в основном, входят звенья дициклопентадиена.

Анализ продуктов озонирования осуществляли с использованием титриметрических, спектрометрических методов и элементного анализа. Свойства озонированных НПС (ОНПС) представлены в таблице 2.

Таблица 2
Физико-химические характеристики ОНПС

Свойства	Продолжительность озонирования, мин			
	20	40	50	60
НПС _{СФ}				
Активный кислород, %	0,3 7	0,6 2	0,8 7	1,1 1,1
Температура размягчения, °С	93	110	118	125
Молекулярная масса	730	775	-	810
Цвет, мг I ₂ /100 мл KI	100	100	50	<50
НПС _{С5}				
Активный кислород, %	0,8 1	1,3 4	1,4 6	1,5 9
Температура размягчения, °С	87	94	102	113
Молекулярная масса	800	835	-	875
НПС _{ДЦПД}				
Активный кислород, %	0,1 8	0,3 6	0,4 5	0,5 3
Температура размягчения, °С	94	96	100	115
Молекулярная масса	510	720	760	775

Из представленных результатов следует, что при одних и тех же условиях проведения процесса свойства ОНПС отличаются. Характерным для всех исследованных ОНПС является то, что в процессе озонирования происходит уменьшение бромного числа (БЧ), характеризующего наличие двойных связей, а содержание активного кислорода (АК) в процессе озонирования увеличивается (рис. 3, 4). При этом самая низкая степень озонирования наблюдается для ОНПС_{ДЦПД}, а самая высокая – для НПС_{С5}.

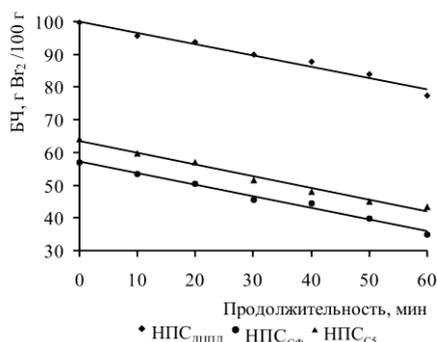


Рисунок 3 - Зависимость бромного числа от продолжительности реакции озонирования

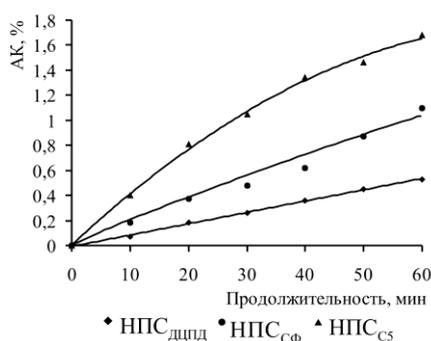


Рисунок 4 - Зависимость содержания активного кислорода от продолжительности реакции озонирования

Данные элементного анализа свидетельствуют о накоплении общего кислорода (ОК) в процессе озонирования, содержание которого значительно выше содержания активного кислорода. Этот факт характеризует наличие кислородсодержащих групп, образующихся в результате частичного распада озонидных групп, рис. 5.

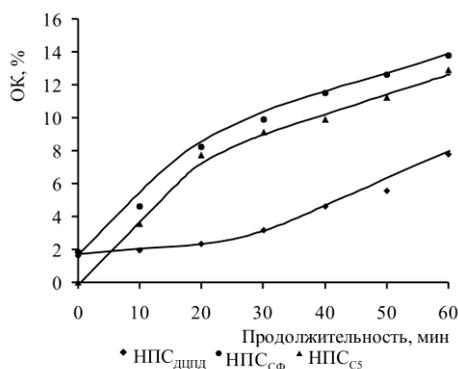


Рисунок 5 - Зависимость содержания общего кислорода от продолжительности реакции озонирования

Появление полярных групп приводит к резкому увеличению температуры размягчения уже после 10 минут озонирования; в дальнейшем температура размягчения изменяется незначительно. Также происходит увеличение молекулярной массы, что, вероятно, объясняется образованием сшитых структур. При продолжительности озонирования свыше 60 мин происходит сшивание, характерное для всех исследованных ОНПС.

Изменение функционального состава НПС определяли с помощью ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектров ОНПС показывают наличие полос поглощения в области валентных колебаний карбоксильных групп (1740 - 1700 см⁻¹), интенсивность которых растет с продолжительностью реакции. С углублением процесса озонирования в спектрах усиливается поглощение в области 3400 - 3000 см⁻¹, обусловленное колебаниями гидроксильных групп, а также усиливается поглощение в области 1110 см⁻¹, свидетельствующее об образовании С-О связей 1,2,4-триоксолановых циклов (рис. 6).

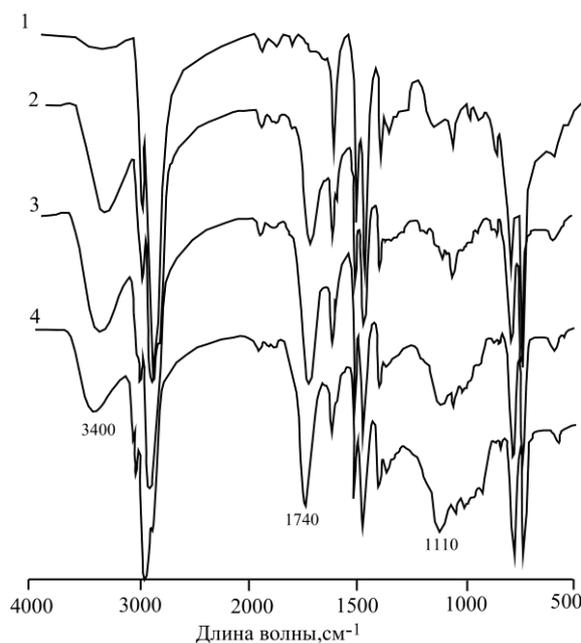


Рисунок 6 - ИК-спектры ОНПС_{СФ} (продолжительность озонирования: 1 - 0 мин, 2 - 40 мин, 3 - 60 мин, 4 - 120 мин)

Для модифицированных НПС были получены покрытия и определены их эксплуатационные характеристики (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики модифицированных НПСС₅ и пленок на их основе

Свойства	Продолжительность озонирования, мин				
	0	20	40	50	60
ОНПСС _Ф					
Цвет, мг I ₂ /100 мл KI	280	100	100	50	<50
Адгезия, балл	2	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм	12	6	4	2	2
Прочность при ударе, см	<3	<3	<3	<3	<3
Свойства	Продолжительность озонирования, мин				
	0	20	40	50	60
ОНПСС ₅					
Цвет, мг I ₂ /100 мл KI	>1400	<50	<50	<50	<50
Адгезия, балл	3	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм	20	8	4	2	2
Прочность при ударе, см	<3	<3	<3	<3	<3
ОНПСС _{дцпд}					
Цвет, мг I ₂ /100 мл KI	280	250	220	200	200
Адгезия, балл	3	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм	12	6	4	2	2
Прочность при ударе, см	<3	<3	<3	<3	<3

На основе представленных данных можно сделать вывод, что покрытия на основе ОНПСС обладают улучшенными адгезионными и прочностными характеристиками по сравнению с пленками на основе исходных НПСС. Цвет растворов ОНПСС также улучшается по

сравнению с исходными НПСС, наилучший результат достигается для ОНПСС₅, цвет раствора изменяется с 1400 до 50 мг I₂/100 мл KI.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реакции алифатических, ароматических и циклоалифатических НПСС с озоном. Установлено, что степень озонирования в одинаковых условиях уменьшается в ряду НПСС₅>НПСС_Ф>НПСС_{дцпд}.

Озонирование НПСС приводит к существенному изменению их функционального состава, появлению пероксидных, карбоксильных, карбонильных групп, что позволяет использовать их для дальнейшей модификации и расширения ассортимента смол. Озонированные смолы, благодаря улучшенным адгезионным и эластическим характеристикам, могут быть использованы для получения лакокрасочных материалов с высокими прочностными характеристиками покрытий на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаш С.Е., Мухина Т.Н. Сырьевая база этиленовых производств // Химическая промышленность. – 1998. – Т. 195. – № 4. – С. 13–14.
2. Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г. и др. Разработка рациональных методов получения олигомерных продуктов из жидких продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 48–50.
3. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
4. Братичак М.М., Чайковский О.В. Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья для получения нефтеполимерных смол с карбоксильными группами // Нафт. i gas. пром. – 1998. – № 5. – С. 63–64.
5. Ермилова Т.А., Могилевич М.М., Буданов Н.А. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиции с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 2. – С. 3–5.
6. Пат. 2218358 РФ. МПК⁷ C08F 240/00. Способ получения малеинизированных нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов и др. Заявл. 05.08.2002; Опубл. 10.12.2003; Бюл. № 34.
7. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями // Успехи химии. – 1980. – Т.49. – № 12. – С. 2344–2376.
8. Одинокое В.Н., Толстикое Г. А. Озонолиз – современный метод в химии олефинов // Успехи химии. – 1981. – Т. L. – Вып. 7. – С. 1207–1251.