

УДК 665.658.2

ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ – КОМПОНЕНТОВ АДГЕЗИВОВ И КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ (ОБЗОР)

© 2017 г. С. В. Антонов¹, Н. Н. Петрухина^{1, *}, О. А. Пахманова¹, А. Л. Максимов^{1, 2}

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.06.2017 г.

Обзор посвящен гидрированию нефтеполимерных смол (НПС) и возможностям применения светлых гидрированных НПС в качестве компонентов клеев-расплавов и адгезивов, чувствительных к давлению. Проанализированы теоретические аспекты гидрирования высокомолекулярных соединений и влияние основных факторов – средней молекулярной массы, структуры гидрируемых фрагментов, морфологии носителя катализатора, природы растворителя – на степень протекания и конкуренцию реакций гидрирования и деструкции цепей. Рассмотрены катализаторы и процессы гидрирования НПС и обоснована актуальность применения ненанесенных наноразмерных катализаторов, обеспечивающих протекание процесса без диффузионных ограничений. Описаны возможности применения гидрированных НПС в клеевых композициях с точки зрения совместимости с полимерами, реологических и адгезионных свойств. Обозначены перспективные области исследования гидрирования полимерных материалов, в числе которых донорно-водородное гидрирование, синтез сульфидов *in situ* в полимерных растворах, оптимизация размеров частиц активной фазы для гидрирования полимеров с разной средней мол. массой, осуществление высокоселективного гидрирования полимеров.

Ключевые слова: гидрирование полимеров, гидрированная нефтеполимерная смола, светлая нефтеполимерная смола, чувствительные к давлению адгезивы, клеи-расплавы.

DOI: 10.7868/S0028242117060028

Нефтеполимерные смолы используются в лакокрасочной промышленности, для производства герметиков, адгезивов, защитных покрытий, клеев, шин [1–3]. В настоящее время основная доля светлых НПС, применяемых в вышеуказанных подотраслях, импортируется. Это смолы марок Wingtack (компания Cray Valley, США), Escorez (компания ExxonMobil, США), Regalite (компания Eastman, США).

Одни из важнейших характеристик НПС – цвет, стабильность при хранении, термоокислительная стабильность и токсичность. Обеспечение соответствия этих характеристик техническим условиям возможно путем использования для полимеризации смолы пиролиза – фракции C₅, ресурсы которой ограничены. Возможно гидрирование НПС, при котором повышается термоокислительная стабильность продукта, улучшается его цвет и исключается токсичность благодаря насыщению диеновых и ароматических фрагментов. Гидрированные бесцветные НПС производит компания Eastman (США) под марками Regalite, Eastotac.

Процессы гидрирования высокомолекулярных соединений имеют целый ряд особенностей, связанных с ограничением диффузии молекул в поры катализатора, адсорбции полимерных цепей на поверхности, конформационных превращений цепей и др. В настоящем обзоре предпринята попытка обобщения информации, посвященной теоретическим основам гидрирования полимеров и параметрам процессов гидрирования НПС на гетерогенных катализаторах, использованию гидрированных НПС в процессах получения клеевых композиций, а также перспективам развития исследований в данной области.

Краткая характеристика нефтеполимерных смол

НПС представляют собой низкомолекулярные сополимеры (средняя мол. масса 500–2500), получаемые из смол пиролиза углеводородов (УВ) и каменноугольных смол, и являются твердыми, полутвердыми или жидкими веществами. В зависимости от преобладания в сырье определенных УВ, выделяют алифатические НПС, по-

адгезивов, регламентируется ряд специфических показателей: совместимость с полимерами (полистиролом, EVA), вязкость раствора или расплава, а в случае применения получаемых адгезивов для упаковки пищевых продуктов, для переплета книг и т.д. — отсутствие токсичности и ароматических фрагментов в молекуле.

Синтез НПС осуществляют как в процессах радикальной (термической), так и ионной полимеризации. Термическую полимеризацию проводят при температуре 200–260°C, давлении 0.8–1 МПа, в течение 4–10 ч [1, 9–11]. Выход НПС увеличивается с температурой и длительностью ведения реакции, наряду с этим ухудшается цвет продукта. Уменьшение температуры ниже 250°C нецелесообразно, поскольку в этом случае в полимеризации не участвуют менее реакционноспособные мономеры (α -метилстирол, винилтолуолы, инден), что приводит не только к уменьшению выхода, но к изменению состава и свойств полимера. Выше 260°C начинается деструкция полимера, резко ухудшается его цвет и уменьшается температура размягчения. Для инициации полимеризации могут применяться пероксиды [12], что позволяет уменьшить температуру и длительность полимеризации.

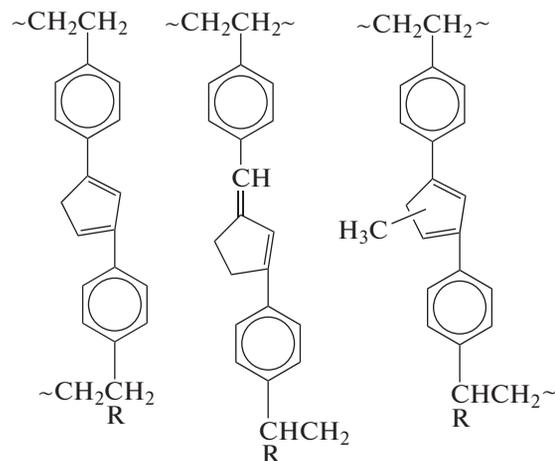
Для ионной полимеризации используют катализаторы Фриделя–Крафтса: $AlCl_3$ [13], $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ и др. [14]. Подробный обзор каталитических систем для синтеза НПС представлен [4]. Сложность отделения катализатора от продукта полимеризации сужает спектр областей применения НПС, поэтому ведутся поиски нанесенных каталитических систем, таких как $AlCl_3/SiO_2$ [15]. Несмотря на меньшую активность в сравнении с ненанесенным $AlCl_3$, выражающуюся в меньшем выходе продукта, и меньшей температуре размягчения и средней мол. массе, отсутствие загрязнения полимера хлором позволяет говорить о перспективности указанных катализаторов.

НПС могут быть модифицированы как на стадии получения сополимеризацией с терпенами, смоляными кислотами, малеиновым ангидридом [5, 16], так и после получения в процессе гидрирования [3]. В последнем случае получают светлоокрашенные, с цветом по шкале Гарднера <1, или бесцветные смолы, не содержащие олефиновых фрагментов (табл. 1) и, в зависимости от глубины гидрирования, с меньшим содержанием или отсутствием ароматических фрагментов.

В настоящее время в получении чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА) и клеев-расплавов широко применяются зарубежные светлые гидрированные НПС марок Eastotac¹ (East-

man, гидрированная смола из фракции C_5), Regalite R9100² (Eastman), Regalite S5100 (гидрированы только олефиновые фрагменты), Regalite R7100 (гидрированы олефиновые фрагменты, частично гидрированы ароматические фрагменты), Regalite R1100 (полностью гидрированы олефиновые и ароматические фрагменты)³, T-REZ H⁴ (Tonen General), имеющие цвет по шкале Гарднера <1. Гидрированные НПС также производятся компаниями Kolon Industries, Ducon Chemicals, Credrez. В зависимости от назначения, температура размягчения гидрированных НПС может варьировать от 10 до 125°C, температура стеклования в пределах 0–60°C.

Гидрирование, в сравнении с изменением состава сырья для полимеризации, является более эффективным способом получения светлых НПС, поскольку позволяет использовать фракцию C_9 , тяжелую смолу пиролиза, каменноугольные смолы, ресурсы которых не столь ограничены, как фракции C_5 . В процессе гидрирования насыщаются олефиновые и ароматические фрагменты смолы. Причина темного цвета НПС состоит в поглощении квантов света при π – π^* -переходах в сопряженных системах в молекулах НПС. Протяженные сопряженные структуры образуются при взаимодействии циклопентадиена и метилциклопентадиена с ароматическим кольцом. Ниже приведены примеры подобных структур [17]:



Там же показано [17], что с увеличением концентрации циклопентадиена или метилциклопентадиена в смеси со стиролом почти линейно возрастает значение цвета образующегося сополимера по Гарднеру. Гидрирование сопряженных структур, даже частичное насыщение двойных свя-

² Regalite R9100 product data sheet.

³ http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Hydrocarbon_Resins/Pages/Hydrogenated_C9.aspx.

⁴ http://www.tonengeneral.co.jp/english/service/chemical/resin/t_rez_h/.

¹ http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Hydrocarbon_Resins/Pages/Hydrogenated_C5.aspx.

зей, нарушает сопряжение, вследствие чего улучшается цвет полимера. Исчерпывающее гидрирование ароматических фрагментов исключает токсичность продукта, повышает его термическую и термоокислительную стабильность, устойчивость к действию УФ-излучения, нефтепродуктов, озона, кислорода, что, очевидно, расширяет спектр областей применения смолы [18–20]. Важным аспектом гидрирования полимеров в целом и НПС в частности является установление степени гидрирования, достаточной для улучшения цвета за счет насыщения сопряженных двойных связей, повышение термической и термоокислительной стабильности без потери других характеристик, например пластичности. Приобретает актуальность селективное гидрирование отдельных фрагментов или связей. Отметим, что применение современных методов анализа состава и структуры полимеров, например ЯМР-спектроскопии для установления содержания олефиновых и ароматических фрагментов [21–23], существенно упрощает задачу селективного гидрирования полимеров.

Для гидрирования полимеров характерен целый ряд особенностей, отличающих этот процесс от гидрирования ароматических или олефиновых УВ, в частности, существенные диффузионные ограничения, конкуренция отдельных участков полимерных цепей за активные центры катализатора, деструкция полимерных молекул. Поэтому данная область требует отдельного рассмотрения.

Теоретические основы гидрирования полимеров

Процесс гидрирования ненасыщенных полимеров, таких как полибутадиен, полистирол, бутадиен-стирольные каучуки, полиизопрен и др. привлекает внимание ввиду возможности получения полимерных материалов с уникальными свойствами: повышенной устойчивостью к действию органических растворителей, озона, ионизирующих излучений, чрезвычайно низкой температурой хрупкости и высоким пределом прочности на разрыв [19]. Высокая вязкость полимерных растворов, невысокая скорость массопереноса полимерных молекул к активным центрам катализатора (в сравнении с субстратами – мономерами), зависимость скорости гидрирования от мол. массы (ММ) [24], необходимость использования широкопористых носителей, имеющих невысокую каталитически активную поверхность [25] создают направления для дальнейших исследований катализа гидрирования полимеров.

Большая часть работ по гидрированию полимеров посвящена гомогенному катализу. Гомогенные каталитические системы, представляющие собой масло- [26–29] или водорастворимые [30, 31] комплексы переходных металлов, активны уже при температуре 60–160°C, атмосферном давлении водорода, отличаются высокой селективно-

стью. Гомогенный катализ в гидрировании полимеров рассмотрен в обзоре [21]. Исследованы катализаторы Циглера типа $\text{CrTiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})/\text{Et}_3\text{Al}$, Ni-этилгексаноат/ Et_3Al [28], $\text{Cr}_2\text{Co}/n\text{-BuLi}$ (где Cr – циклопентадиенил) [32]; комплексы рутения $\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})\text{ClCOL})$ (где L – фосфин) [33], $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ [26, 27, 34], палладия, родия [18], биметаллические металлокомплексы Pd + Ni, Pd + Co [29], а также водорастворимые комплексы $\text{RhCl}(\text{HexNa})_2$, где HexNa – гексаноат натрия [30].

Основным недостатком гомогенных каталитических систем следует считать невозможность отделения катализатора от гидрированного полимера и, соответственно, загрязнение последнего металлами и невозможность повторного использования катализатора. Помимо этого, в случае использования гомогенных катализаторов указывается на вероятность деструкции полимерных цепей даже при невысокой температуре (до 160°C) [24, 25, 35]. В этой связи, перспективным представляется гетерогенный катализ гидрирования полимеров, лишенный вышеперечисленных недостатков.

На протекание гетерогенного каталитического гидрирования полимеров влияют следующие факторы: температура реакции; ограничения массопереноса; тип носителя, площадь поверхности и размер пор; структура полимера и его ММ [35]. На примере гидрирования полибутадиена на катализаторе Pd/ CaCO_3 показано [36], что после адсорбции на активном центре полимерной молекулы она гидрируется за одну стадию примерно на 85%. Подвижность молекулы обеспечивают конформационные реконфигурации на поверхности катализатора, в результате которых за одну стадию адсорбции к активным центрам подводятся ненасыщенные участки полимерной цепи. После насыщения ~85% непредельных связей движущая сила адсорбции уменьшается вследствие конкуренции со стороны еще не гидрированных молекул и молекула десорбируется. Кроме того, в случае быстрого протекания гидрирования медленные конформационные превращения частично насыщенных полимерных цепей ограничивают доступность активных центров для ненасыщенных участков цепи. Оставшиеся ~15% ненасыщенных двойных связей гидрируются медленно, только при повторной адсорбции; полное гидрирование наблюдается лишь при высоком содержании в системе катализатора и требует длительного времени. Очевидно, причина этого состоит в ослаблении движущей силы адсорбции ввиду высокого содержания в молекуле насыщенных фрагментов.

Конверсия в реакции гидрирования повышается с температурой в интервале 70–180°C [24], уже при 180°C начинается деструкция цепей, что приводит к уменьшению средней ММ полимера. Чем выше ММ полимера, тем выше вероятность

деструкции молекул [37]. Поэтому, как правило, гидрирование проводят при температуре $\sim 160^\circ\text{C}$. Следует иметь в виду, что при невысокой температуре полимерные цепи малоподвижны, что затрудняет адсорбцию и десорбцию [35]. Так, при 105°C гидрирование полистирола идет крайне медленно, реакция протекает заметно быстрее при 140°C . Конверсия увеличивается с давлением до определенного предела, выше которого кривая выходит на плато [24]. Однако в аспекте деструкции полимерных цепей важно отметить негативное влияние повышения давления, вследствие чего уменьшается средняя ММ полимера, что характерно для процесса гидродеполимеризации полимеров — скорость реакции гидрокрекинга полимерных молекул возрастает с давлением водорода [38–41].

Диффузионные факторы при гидрировании полимеров включают массоперенос газ–жидкость, диффузию молекул полимера в растворе к поверхности катализатора и диффузию в поры катализатора. Как показано в [24] при исследовании гидрирования полистирола в 3%-ном растворе в декалине на Pd/BaSO_4 , увеличение скорости перемешивания выше 2000 мин^{-1} не оказывает влияния на конверсию, т.е. ограничения массопереноса газ–жидкость становятся незначительными. Однако увеличение скорости перемешивания не снимает ограничения диффузии молекул полимера в поры катализатора. Поэтому в данном аспекте крайне важна концентрация полимера в растворителе, от которой зависит вязкость рас-

творителя [24]. На рис. 1 приведены данные о скорости гидрирования полистирола в растворах разной концентрации при скорости перемешивания 2500 мин^{-1} , катализатор Pd/BaSO_4 . Видно, что увеличение концентрации раствора с 3 до 4.5–9 мас. % становится причиной снижения конверсии. Повышение скорости перемешивания решает указанную проблему для не очень концентрированных растворов — скорость гидрирования полистирола в 9%-ном растворе остается невысокой.

В качестве растворителей чаще всего используют циклогексан, гексан, декалин. Важность применения “хорошего” растворителя обусловлена возможностью деструкции полимерных цепей при неполном растворении полимера [42]. Так, добавление к раствору полистирола в циклогексане 10% тетрагидрофурана (ТГФ) повышает растворимость полистирола и значительно сдерживает деструкцию, выражающуюся в изменении молекулярно-массового распределения (рис. 2).

Данный факт свидетельствует о важности взаимодействий в системе растворитель–полимер–катализатор для процессов адсорбции и десорбции. Деструкция полимера в случае “плохого” растворителя связана, по-видимому, с осложнением диффузии молекул полимера из пор катализатора — молекулы остаются в порах, где и происходит крекинг цепей.

Поскольку кислородсодержащие добавки (ТГФ, метанол) к растворителю дезактивируют катализаторы на основе Pt, в патенте [43] предложено использовать биметаллические катализаторы PtRe/SiO_2 , PtMo/SiO_2 . Введение второго металла предотвращает дезактивацию платины кислородсодержащими компонентами.

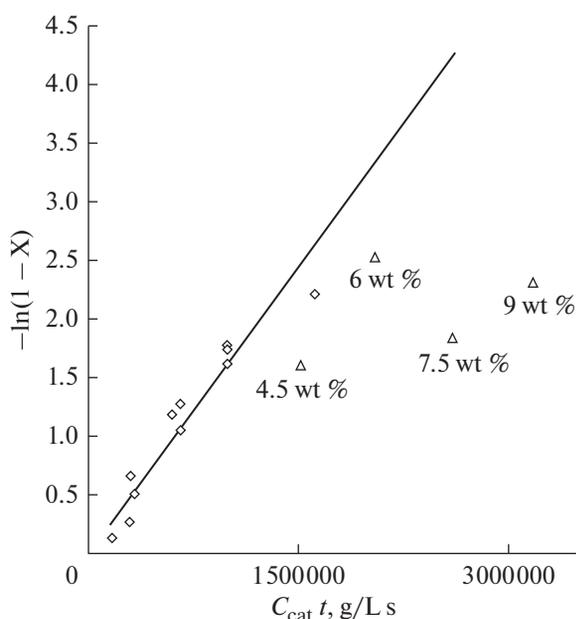


Рис. 1. Скорость гидрирования полистирола в растворах разной концентрации при скорости перемешивания 2500 мин^{-1} , катализатор Pd/BaSO_4 [24].

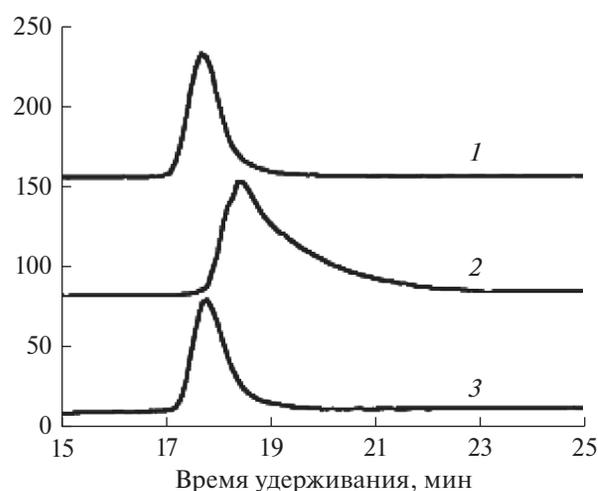


Рис. 2. Хроматограммы (ГПХ) полистирола (1) и поливинилциклогексана, полученного гидрированием в растворах в циклогексане (2) и смеси 90% циклогексана + 10% ТГФ [42] по интенсивности (отн. ед.).

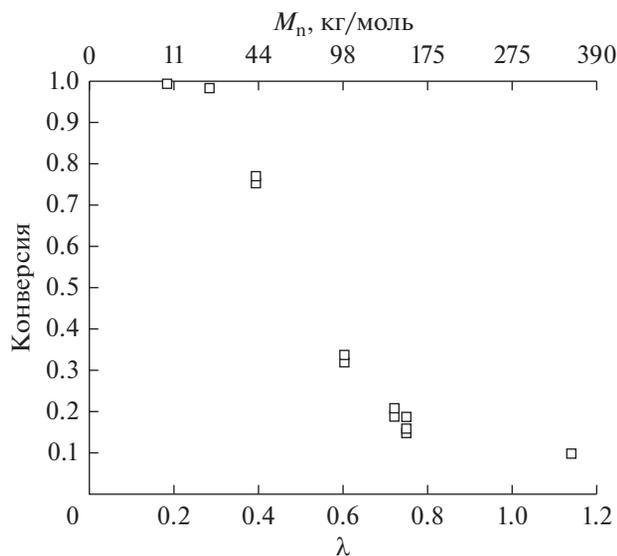


Рис. 3. Влияние средней ММ полистирола на конверсию в реакции гидрирования (150°C, 2 ч, 5.4 МПа, катализатор 5%Pd–5%Ru/SiO₂) [49]. λ — отношение диаметра молекулы полимера к диаметру пор катализатора.

При выборе растворителя важно учитывать не только обеспечение полного растворения полимера и его гидропроизводного, но и возможность регулирования разности χ_s -энергий взаимодействия молекул растворителя и молекул полимера с поверхностью катализатора по взаимодействию молекул растворителя с поверхностью катализатора и молекул полимера с поверхностью катализатора [36]. Изменение свойств растворителя приведет к изменению значения χ_s и, соответственно, к изменению степени гидрирования цепи за первую стадию адсорбции, т.е. откроет возможность управления степенью гидрирования полимерных цепей. Помимо этого, появляется возможность селективного гидрирования отдельных фрагментов в сополимерах, например селективного гидрирования олефиновых фрагментов в бутадиен-стирольных каучуках [44] при использовании толуола вместо циклогексана. В данном случае молекулы толуола конкурируют с ароматическими фрагментами каучука за активные центры и ингибируют тем самым гидрирование бензольных колец при неизменной конверсии двойных связей.

При выборе носителя катализатора основное внимание уделяется его площади поверхности и размеру пор. Также важно отсутствие кислотных свойств для предотвращения деструкции полимера. С одной стороны, развитая площадь поверхности и малый размер пор делают каталитические центры недоступными для крупных полимерных молекул. С другой стороны, при слишком малой площади поверхности невысокая концентрация

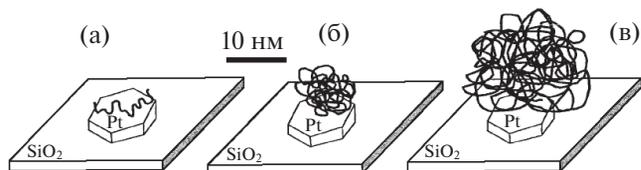


Рис. 4. Схема адсорбции молекул полистирола с разной ММ на кристаллитах платины диаметром ~10 нм [25]: (а) 1400 г/моль; (б) 50000 г/моль; (в) 300000 г/моль.

металла на единицу массы катализатора становится причиной низкой активности [25]. В патенте [43] сообщаются следующие оптимальные значения площади поверхности и среднего диаметра пор: для гидрирования полимеров со средней ММ >200000 г/моль — 15–25 м²/г и 3000–4000 Å, со средней ММ <100000 г/моль — 45–85 м²/г и 300–700 Å. Использование носителей с развитой поверхностью, таких как активированный уголь, нецелесообразно [45].

Чаще всего в качестве носителей используют карбонаты и сульфаты кальция и бария (средний диаметр пор 13000 Å) [24, 35, 42, 46], широкопористый оксид кремния (до 4000 Å) [25, 43], широкопористый оксид алюминия, в частности α -Al₂O₃ (до 650 Å) [44, 45, 47], диоксид титана (256 Å) [45]. В качестве гидрирующего компонента используют Pt и Pd [24, 25, 36–47], реже никель [48].

Размер пор носителя неодинаково влияет на гидрирование олефиновых и ароматических фрагментов. Последние эффективнее гидрируются на широкопористых носителях (конверсия увеличивается в ряду 646 Å ≥ 389 Å >171 Å для Pd/Al₂O₃ при гидрировании бутадиен-стирольного каучука с ММ 100000 г/моль) [44]. В рассматриваемом ряду конверсия олефинов максимальна на катализаторе с диаметром пор 389 Å. Предположительно, более реакционноспособные олефиновые фрагменты гидрируются на активных центрах, расположенных в устьях пор. Гидрирование же ароматических фрагментов определяется не только числом активных центров, но и размером частиц Pd — увеличение размера частиц может способствовать повышению селективности гидрирования бензольных колец.

Увеличение средней ММ полимера при прочих неизменных условиях влечет за собой снижение конверсии (рис. 3.) На катализаторе 5%Pd–5%Ru/SiO₂ (средний диаметр пор 300 Å) при температуре 150°C, давлении 5.4 МПа за 2 ч ароматические фрагменты полистирола со средней ММ 22000 г/моль гидрируются полностью, тогда как конверсия ароматических колец полистирола со средней ММ 357000 г/моль составляет всего 10% в тех же условиях [49].

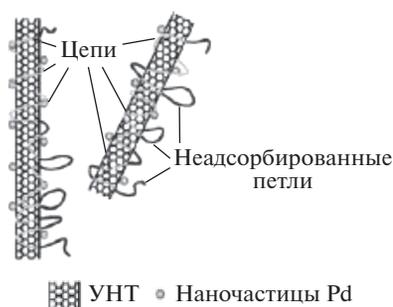


Рис. 5. Схема адсорбции высокомолекулярного полистирола на катализаторе 5%Pd/УНТ [50].

Как показано в работе [44], ММ полимера значительно влияет на гидрирование ароматических фрагментов, тогда как конверсия олефиновых фрагментов почти не зависит от ММ. В соответствии с [49], причина низкой конверсии высокомолекулярных полимеров связана с диффузионными ограничениями, поскольку при значениях $\lambda > 0.4$ (см. рис. 3) полимерная молекула должна деформироваться, чтобы проникнуть в пору. Согласно другому мнению [25], низкая конверсия связана с энтропийными ограничениями адсорбции крупной молекулы на поверхности — адсорбируется только часть петель полимерной цепи. На рис. 4 схематично показана адсорбция молекул полистирола с разной ММ на кристаллитах платины диаметром ~ 10 нм [25]. Как уже было отмечено в начале раздела, полимерные цепи в процессе гидрирования могут претерпевать конформационные превращения, при этом ненасыщенные фрагменты получают возможность подойти к активному центру. Поскольку длинные цепи должны претерпеть больше конформационных превращений для достижения той же конверсии, можно ожидать низкой скорости гидрирования, поскольку молекула большего размера будет занимать активный центр больше времени. Более того, невозможность адсорбции всей молекулы и “растекание” цепей за пределы кристаллита требуют большего числа конформационных превращений.

На конверсию в реакциях гидрирования, наряду с ММ, влияет структура молекулы полимера. Для сополимера стирол–блок–полибутадиен–блок–полистирол показано [44], что по реакционной способности фрагменты располагаются в ряд: винил-1,2 $>$ *транс*-1,4 $>$ ароматические. Меньшая скорость гидрирования ароматических фрагментов в сравнении с олефиновыми ожидаема. Различия в реакционной способности олефиновых фрагментов можно объяснить стерическими факторами: фрагменты винил-1,2 более свободно адсорбируются на активных центрах.

Возможное решение проблемы гидрирования высокомолекулярного (263000 г/моль) полисти-

рола было предложено в работе [50]. В качестве носителя палладия рассмотрены углеродные нанотрубки (УНТ). Взаимодействие цепей полистирола с нанотрубками обеспечивает более полную адсорбцию цепей благодаря отсутствию пор и протяженной поверхности (рис. 5). Таким образом, большая доля ароматических фрагментов адсорбируется на кристаллитах палладия за одну стадию адсорбции, и число конформационных превращений, необходимое для полного гидрирования, уменьшается. Для сравнения, число оборотов реакции на катализаторе 5%Pd/УНТ составляет 0.102 с^{-1} , на 5%Pd/C — 0.011 с^{-1} , на 5%Pd/BaSO₄ — 0.027 с^{-1} .

Ввиду диффузионных и конформационных ограничений гидрирования высокомолекулярных полимеров, представляет большой интерес наногетерогенный катализ нанесенными частицами Pt или Pd. Очевидно, в данном случае снимаются ограничения диффузии молекулы в поры, исключается риск деструкции цепей вследствие затрудненности диффузии молекул из пор в раствор, а целенаправленный синтез частиц определенного размера может решить задачу полного гидрирования полимеров с очень высокой ММ.

Однако, несмотря на указанные преимущества, нанесенные катализаторы почти не исследуются в реакциях гидрирования полимеров. Только лишь в патенте [51] предложено использовать наночастицы палладия, внедряемые в структуру полимера путем добавления раствора карбоксилата (например, ацетата) палладия к раствору полимера. После отгонки растворителя и восстановления водородом получают полимерную пленку с внедренными наночастицами палладия. Гидрирование ведут без растворителя.

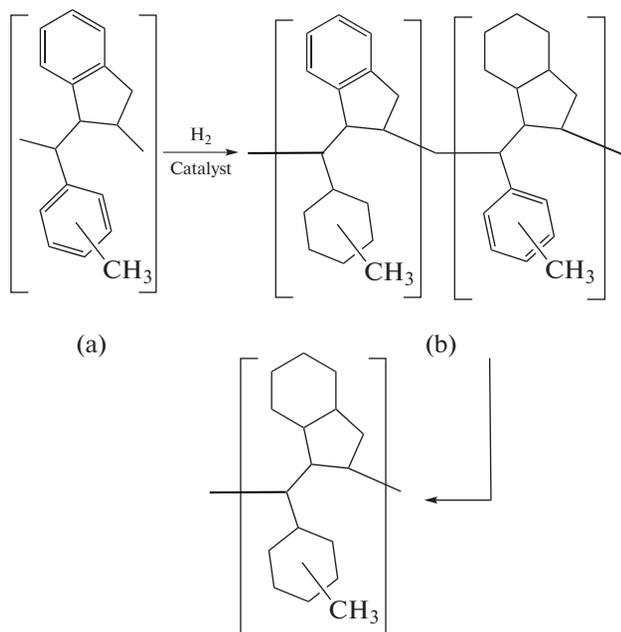
Несомненна привлекательность данного решения. Однако требуется изучение целого ряда аспектов, в числе которых влияние размера частиц на гидрирование полимеров с разной ММ, установление возможности селективного гидрирования, отделение катализатора от продукта, в случае ведения процесса в растворителе — влияние реологических свойств раствора на седиментационную устойчивость частиц катализатора. Данная область мало изучена и привлекательна как с научной, так и с практической точек зрения.

Катализаторы и процессы гидрирования нефтеполимерных смол

Для гидрирования НПС в целом характерны те же особенности, что и для гидрирования других полимеров. Отличия состоят в меньшей ММ НПС, что снижает риск деструкции молекул и позволяет вести процесс при более высокой температуре. Наличие в НПС до 300 ppm серы создает проблемы при использовании Pt- и Pd-катали-

затов. Возможность применения гомогенных катализаторов сдерживается сложностью отделения металлов от продукта. НПС, в отличие от полистирола, бутадиен-стирольных каучуков, имеют нерегулярную структуру, что тоже может влиять на гидрирование.

Ниже представлена обобщенная схема реакции гидрирования НПС [52]:



Наличие в НПС серы и возможность проведения гидрирования при более высокой температуре, в сравнении с высокомолекулярными полимерами, обуславливает применение сульфидных катализаторов [53–55], либо сульфидов платины и палладия [56], а в случае отсутствия в сырье серы – восстановленных платиновых и палладиевых катализаторов [56, 57]. В случае получения НПС каталитической полимеризацией рекомендуется проводить очистку сырья гидрирования от хлоридов, например путем экстракции метанолом [58].

Следует еще раз остановиться на причинах темного цвета НПС, поскольку относительно этого существует несколько мнений, а структуры, ответственные за темный цвет, и определяют параметры процесса гидрирования. Как было отмечено в разделе 1 [17], причина темного цвета НПС состоит в наличии сопряженных структур, включающих ароматические кольца и двойные связи. В работе [59] указывается, что причиной темного цвета являются ароматические кольца, и их гидрирование при конверсии более 80% обеспечивает значительное улучшение цвета. В соответствии с [60], при доле ароматических протонов 1–20% смола бесцветна или почти бесцветна. По другим данным [61–63], темный цвет НПС определяется присутствием сопряженных систем, содержащих

гетероатомы хинонов, индолов, хинолинов. Предполагается, что разрушение этих структур в процессе гидрогенолиза обеспечивает получение светлых НПС, при этом насыщения ароматических и олефиновых фрагментов не требуется. В табл. 2 кратко обобщены данные о структурах, обуславливающих темный цвет НПС, и предлагаемых параметрах процесса гидрирования и гидрогенолиза этих структур. Следует подчеркнуть, что детальные исследования изменения структуры НПС в процессе гидрирования, позволяющие исключить вклад тех или иных структур в темный цвет, не проводились. Это не позволяет исключить их влияние на цвет и однозначно судить о роли, например, хинонов, в формировании темного цвета смол.

Несмотря на то, что с точки зрения улучшения цвета гидрирование олефиновых и ароматических структур может не являться необходимым, коммерческие частично гидрированные НПС не содержат олефиновых фрагментов, а полностью гидрированные – и ароматических. Это связано с требованиями по отсутствию токсичности, стабильности цвета при хранении, что будет рассмотрено в настоящем разделе.

С увеличением глубины гидрирования, т.е. конверсией олефинов и ароматических колец, улучшается цвет НПС. В табл. 3 приведены данные о содержании ароматических протонов и цвете НПС после гидрирования разной продолжительности. Как видно, в указанных условиях почти полное гидрирование ароматических колец достигается после 8 ч. Наблюдаемое существенное улучшение цвета лишь при практически полном гидрировании ароматических колец свидетельствует в пользу того, что именно ароматические кольца являются причиной темного цвета, поскольку, в сравнении с ароматическими, олефиновые фрагменты [44] и кислородсодержащие [61, 62] гидрируются быстрее и в более мягких условиях.

Конверсия в реакциях гидрирования повышается с давлением, аналогичным образом улучшается цвет. Так, на катализаторе Pd/Al₂O₃ при 250°C конверсия ароматических колец при повышении давления с 1 до 7 МПа повышается с 5 до 70%, цвет улучшается с 9.3 до 7.1 по Гарднеру [59] (длительность гидрирования 4 ч). Конверсия олефинов на катализаторе Ni/кисельгур при 250°C за 3.5 ч увеличивается с 35 до 55% при повышении давления от 4 до 12 МПа [64].

Помимо собственно цвета, важной характеристикой НПС является его стабильность и окислительная стабильность НПС при хранении [20]. Для определения этого показателя проводят эксперимент по ускоренному “старению” смол при температуре 175°C (или другой) в течение 5 ч либо другого времени), после чего цвет образца срав-

Таблица 2. Структуры, ответственные за темный цвет НПС, и параметры процесса гидрирования и гидрогенолиза этих структур

Структура	Условия гидрирования, катализатор	Ссылка
Ароматические кольца	250°C, 7 МПа, палладиевый катализатор	[59]
Хиноны, индолы, хинолины	До 250°C, 1.5 МПа, платиновый или рутениевый катализатор	[62]
	265°C, 1 МПа, никелевый катализатор	[61]
	250°C, 6.1 МПа, палладий, сульфиды платины, рутения	[63]

Таблица 3. Зависимость содержания ароматических протонов и цвета НПС от продолжительности гидрирования (250°C, 7 МПа, Pd/Al₂O₃) [59]

Длительность гидрирования, ч	Степень гидрирования по ¹ H ЯМР, %	Содержание ароматических протонов, %	Цвет по Гарднеру
0	0	40.2	17.1
0.5	17	33.5	11.2
2	50	20.0	8.8
4	70	12.0	7.1
6	89	4.6	6.2
8	94	3.0	5.7

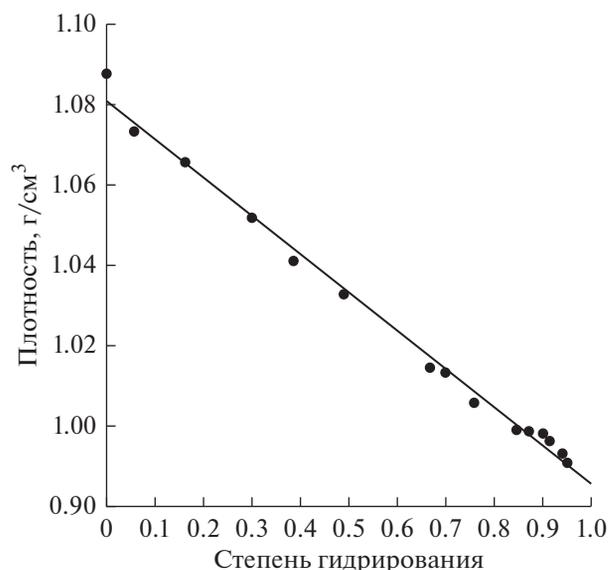
нивают с первоначальным [53]. Очевидно, наличие в образце двойных связей обуславливает низкую термоокислительную стабильность и ухудшение цвета вследствие образования сопряженных кислородсодержащих структур. В связи с этим, вполне объяснима большая устойчивость смол, подвергнутых глубокому гидрированию (конверсия >50%) и меньшее потемнение при хранении, чем смол, полученных при неглубоком гидрировании. Для повышения термоокислительной стабильности НПС могут использоваться антиокислительные присадки: фенолы, амины [64].

С увеличением степени гидрирования линейно снижается плотность НПС (рис. 6), что обусловлено превращением ароматических колец в нафтеновые. Температуру и давление процесса гидрирования выбирают таким образом, чтобы избежать снижения средней ММ и температуры размягчения смолы. Следует отметить, что нижний предел температуры определяют требования к конверсии ароматических колец и степени обессеривания. Для сульфидных катализаторов температура гидрирования должна быть не ниже 210–230°C [53].

На рис. 7 представлена зависимость содержания серы и температуры размягчения НПС от температуры гидрирования [63]. Очевидно, при оптимизации технологических параметров требуется найти компромисс между снижением температуры размягчения и конверсией в реакциях гидрирования и гидрообессеривания. Возможно, целесообразно синтезировать НПС с заведомо

большой ММ, чтобы в процессе гидрирования получить продукт с заданными свойствами по содержанию ароматических колец и температуре размягчения.

Изменение степени гидрирования НПС наглядно видно из спектров ¹H и ¹³C ЯМР, ИК, УФ [59, 65, 66]. С увеличением степени гидрирования на спектрах ¹H ЯМР исчезают пики в области 5.5–6 ppm, отвечающие олефиновым протонам,

**Рис. 6.** Зависимость плотности НПС от степени гидрирования [65].

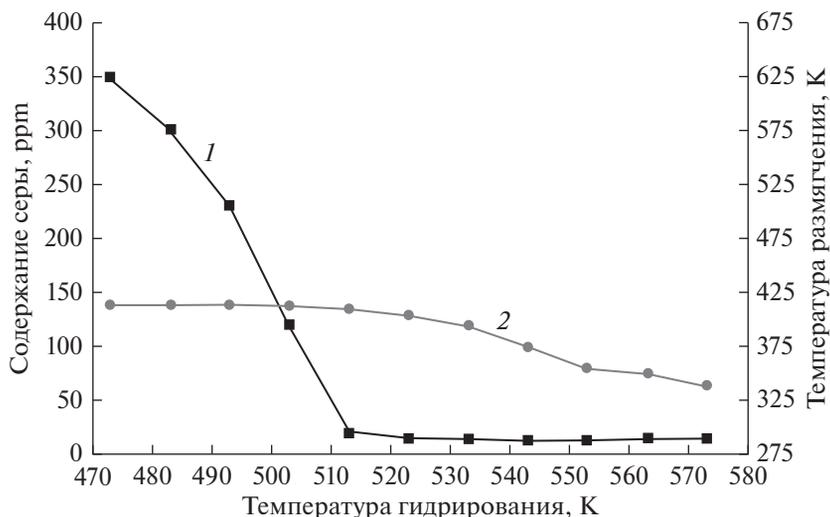


Рис. 7. Зависимость содержания серы (1) и температуры размягчения (2) НПС от температуры процесса гидрирования на катализаторе NiW/Al₂O₃ при давлении 6 МПа [52].

уменьшается интенсивность пиков в области 7.2 ррп, соответствующих ароматическим протонам (рис. 8).

Из ИК-спектров исходной и гидрированных НПС (рис. 9) видно, что по мере увеличения конверсии в реакциях гидрирования уменьшается интенсивность полос 1489 и 1610 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям ароматических колец, 700, 750 см⁻¹ — деформационным колебаниям связей С—С в ароматических кольцах, 3024 см⁻¹ — валентным колебаниям С—Н в ароматических кольцах [59].

На УФ-спектрах уменьшается интенсивность пика в области ~260 нм, соответствующего ароматическим структурам (рис. 10) [65]. С увеличением степени гидрирования может происходить

небольшое смещение максимума в длинноволновую область вследствие селективного гидрирования изомеров винилтолуола на разных стадиях реакции: вначале гидрируются *o*- и *m*-изомеры (соответственно 263 и 264 нм), при конверсии выше 70% начинает гидрироваться *n*-изомер (279 нм).

Как было показано в предыдущем разделе, выбор растворителя для процесса гидрирования полимерных материалов чрезвычайно важен. В реакциях гидрирования НПС предложено использовать циклогексан [52, 59, 65], толуол [64], алкилат [54], *n*-гексан, *n*-гептан [66], декалин [56]. Растворитель, очевидно, должен иметь невысокую температуру кипения для упрощения его отделения от продукта. Хотя ароматические растворители конкурируют с ароматическими фрагментами молекул НПС за активные центры, сообщается [64] о более эф-

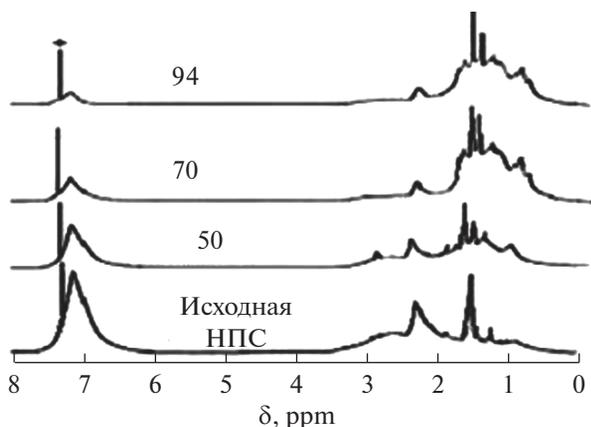


Рис. 8. ¹H ЯМР-спектры НПС: исходной и гидрированных (цифры на кривых — степень гидрирования, %) [59].

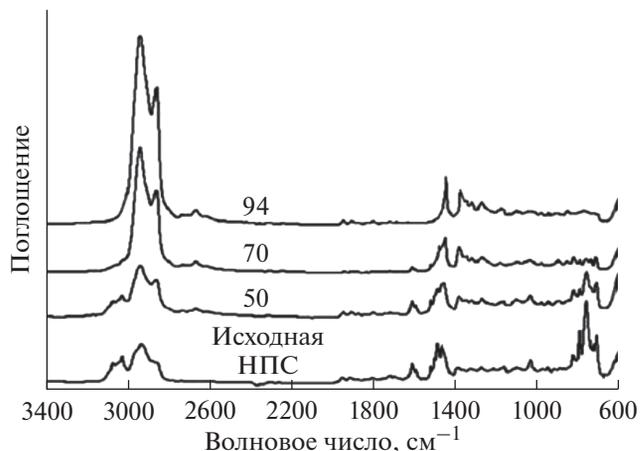


Рис. 9. ИК-спектры НПС: исходной и гидрированных (цифры на кривых — степень гидрирования, %) [59].

фективном улучшении цвета НПС при гидрировании в толуоле, чем в прямогонном бензине. По всей видимости, это связано с неполной растворимостью НПС и продукта ее гидрирования в алифатических УВ и затруднением диффузии молекул продукта из пор катализатора, что создает условия для протекания реакций крекинга с ухудшением цвета.

Ввиду наличия в молекулах НПС сопряженных двойных связей возможна термическая полимеризация горячей потока в теплообменной аппаратуре и на входе в слой катализатора. Поэтому целесообразно подавать в реактор поток при возможно меньшей температуре (ниже 180°C). Использование олефинсодержащего растворителя является оригинальным решением этой задачи [60] – температура в реакторе повышается вследствие гидрирования растворителя.

Как правило, при гидрировании НПС применяют растворы концентрацией 15–35%, иногда 50% [63]. Очевидно, высокая вязкость концентрированных растворов влечет усиление диффузионных ограничений. Однако важно отметить, что влияние концентрации раствора НПС до сих пор не изучено, как и не обосновано влияние состава растворителя на реакцию гидрирования, в том числе на селективность. Отмечены лишь изменения макросвойств НПС (цвет) без анализа причин их изменения в соответствии с химизмом процесса гидрирования. Можно сказать, что влияние растворителя является наименее изученной областью гидрирования НПС.

Также практически не изучено влияние соединений серы, которые могут вводиться в сырье для поддержания сульфидного катализатора в активном состоянии, на термодеструкцию молекул НПС. Известно, что образующиеся уже при 159°C бирадикалы серы взаимодействуют с молекулами полимера с образованием сероводорода и алкильных радикалов. Последние в свою очередь могут подвергаться деструкции, а образующиеся при этом олефины – взаимодействовать с сероводородом с образованием меркаптанов [67]. Таким образом, следует ожидать интенсификации гидрокрекинга НПС, причем не только в присутствии элементарной серы, но и сероводорода или диметилдисульфида [67]. Указанное явление используется при термо- и гидродеполимеризации полимерных отходов [67–69].

Далее будут рассмотрены каталитические системы гидрирования НПС. Среди сульфидных катализаторов наиболее полно исследованы никель–вольфрамовые [52, 54, 55, 60]. Гидрирование проводится при температуре до 310°C, давлении до 20 МПа. Как правило, полное гидрирование ароматических колец не достигается, обычно конверсия не превышает 50%. В работе [52] изучено влияние соотношения Ni/W для катализато-

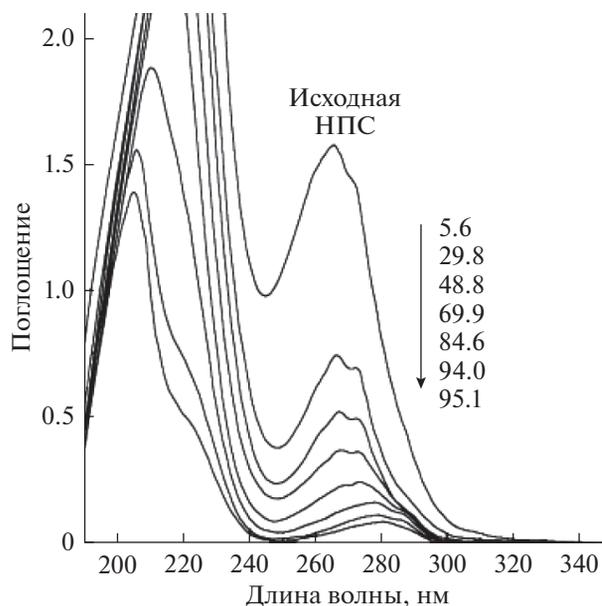


Рис. 10. УФ-спектры НПС: исходной и гидрированных (цифры на кривых – степень гидрирования, %) [65].

ра NiW/Al₂O₃ на степень обессеривания (табл. 4). Показано, что при всех изученных соотношениях Ni/W содержание серы снижается значительно – с 415 до 20–30 ppm.

Большой интерес могут представлять нанесенные катализаторы, что уже было отмечено в отношении гидрирования высокомолекулярных полимеров. В патентах [70, 71] предложены нанесенные Ni–W–Mo-сульфидные катализаторы, получаемые *ex situ* осаждением из растворов нитрата никеля и парамолибдата (вольфрамата) аммония. Размер частиц составляет 0.5–50 мкм. Отмечается большая активность данного катализатора по сравнению с NiW/Al₂O₃ с точки зрения улучшения цвета НПС.

Таблица 4. Зависимость степени обессеривания НПС от соотношения Ni/W для катализатора NiW/Al₂O₃ при температуре 245°C и давлении 6 МПа [52]

Атомное отношение Ni/W	Степень обессеривания, %
0.16	95.1
0.19	95.5
0.23	96.3
0.28	96.0
0.31	95.6
0.36	95.1
0.39	94.6
0.47	94.3
0.50	93.9

Таблица 5. Изменение активности моно- и биметаллических катализаторов со временем при гидрировании НПС с содержанием серы 150 ppm [76]

Время работы, ч	Степень гидрирования на катализаторе, %			
	2%Rh/Al ₂ O ₃	1%Pt–1%Rh/Al ₂ O ₃	1.75%Pt–0.25%Ru/Al ₂ O ₃	1.75%Pt–0.25%Pd/Al ₂ O ₃
10	99	99	99	99
100	90	93	84	82
1000	87	89	83	80
3000	86	89	82	80
4000	65	67	81	79

Таблица 6. Результаты двухстадийного гидрооблагораживания НПС [52]

Показатели	Исходная НПС	Гидрообессеривание	Гидрирование
Катализатор	–	NiW/Al ₂ O ₃	PdRu/Al ₂ O ₃
Температура, °С	–	245	275
Давление, МПа	–	6	6
Объемная скорость, ч ⁻¹	–	1	1
Бромное число, г Br ₂ /100 г	67.5	15.8	0
Цвет по Гарднеру	11.2	8.2	0
Температура размягчения, °С	140	135	135
Содержание серы, ppm	415	16	0

В реакции гидрирования НПС широко исследованы восстановленные платиновые и палладиевые катализаторы на оксиде алюминия [56, 59, 66, 72], их сульфиды [56, 66, 73], в меньшей степени – никелевые катализаторы [74, 75]. Поскольку НПС, в отличие от полистирола, полибутадиена, содержат серу, а в случае каталитической полимеризации – и хлор, применение монометаллических платиновых и никелевых катализаторов малоэффективно, поскольку их активность падает очень быстро. Так, в случае катализатора Ni/Al₂O₃ после 250 ч работы иодное число НПС возрастает с 9 до 71 г I₂/100 г [74]. Биметаллические катализаторы отличаются повышенной устойчивостью к дезактивации. В табл. 5 приведены данные об изменении активности моно- и биметаллических катализаторов со временем при гидрировании НПС с содержанием серы 150 ppm [76]. Данный подход эффективен как в отношении металлов платиновой группы (катализаторы Pt–Pd, Pt–Rh, Pt–Ru), так и в отношении никелевых катализаторов. Введение в состав никелевого катализатора кобальта в количестве до 9.2 мас. % повышает устойчивость к дезактивации сероводородом и скорость реакции гидрирования НПС [75].

Для связывания серы и хлора могут служить оксиды цинка [61, 77, 78], железа [77, 78], кальция [79], вводимые либо непосредственно в состав катализатора, либо в реактор. В последнем случае

используется механическая смесь катализатора и оксида.

Перспективным представляется двухстадийное гидрооблагораживание НПС: на первой стадии осуществляется гидрообессеривание на сульфидном катализаторе, а на второй – гидрирование на металлическом катализаторе [52]. От катализатора первой стадии отделяют газовую фазу, содержащую сероводород, перед направлением в реактор гидрирования. В табл. 6 приведены результаты двухстадийного гидрооблагораживания НПС с содержанием серы 415 ppm. НПС после стадии гидрирования бесцветна, цвет не изменяется при термообработке в течение 100 ч при температуре 120°С. Помимо исключения дезактивации катализатора гидрирования, преимущества двухстадийного гидрооблагораживания включают возможность ведения процесса при более мягких условиях, что снижает риск термодеструкции НПС.

В табл. 7 представлена краткая характеристика каталитических систем гидрирования НПС по литературным и патентным данным. Несмотря на немалое число патентов в данной области, недостаточно информации о влиянии морфологии носителя на каталитическую активность в реакциях гидрирования НПС разной ММ. Отсутствуют данные о влиянии среднего диаметра пор на термодеструкцию НПС. Нет данных о кинетических закономерностях и селективности гидрирования ароматических и олефиновых фрагментов.

Таблица 7. Краткая характеристика каталитических систем гидрирования НПС

Катализатор	Условия гидрирования	Результат	Ссылка
Ni–W–S/ γ Al ₂ O ₃	280–320°C, <i>p</i> до 20 МПа, предварительное сульфидирование катализатора	Исчерпывающее гидрирование олефиновых фрагментов (бромное число 0 г Br ₂ /100 г), цвет <1 по Гарднеру (>30 по Сейболту), цвет не изменяется при выдерживании на воздухе 5 ч при 177°C; при 20 МПа доля ароматических протонов уменьшается до 3–9%	[55, 60, 80–82]
Ni–Mo–S/Al ₂ O ₃	250–300°C, 8–12 МПа, предварительное сульфидирование катализатора	Степень гидрирования до 57%, цвет улучшился с 15 до 9 по Гарднеру	[64]
Pd/ γ Al ₂ O ₃	250–300°C, <i>p</i> до 20 МПа	Исчерпывающее гидрирование двойных связей, степень гидрирования ароматических колец до 94%, бесцветный или светлый продукт, повышение стабильности цвета при хранении	[56, 59, 66, 72, 73, 77]
Pd/активированный уголь	Автоклав, раствор смолы в циклогексане 150 г/л, 220°C, 5.5 МПа, 1–18 ч	Степень гидрирования до 95% согласно элементному анализу (Н/С мольн.). Снижение интенсивности пика 260 нм на УФ-спектре и пика ароматических протонов на ¹ H ЯМР-спектре с увеличением продолжительности реакции	[65]
Pt–Pd/ γ Al ₂ O ₃	250°C, 4 МПа	Степень гидрирования ароматических УВ до 39%	[57, 83]
Ni/кизельгур Ni/Al ₂ O ₃	250°C, 4.5 МПа	Степень гидрирования олефиновых фрагментов, определенная по иодному числу, максимальна (82%) для Ni/кизельгур. Улучшение цвета с 15 до 2.5 по Гарднеру	[54, 64]
Cu–Cr/Al ₂ O ₃ Cu–Zn/Al ₂ O ₃	Автоклав, 50%-ный раствор в толуоле, 200–250°C, 6 МПа, 1.5 ч	Улучшение цвета с 8 до 1 по Гарднеру. Температура размягчения и средняя ММ почти не изменяются	[63]
ZnO–Ni/SiO ₂	Автоклав, 35%-ный раствор смолы в алифатическом растворителе, 200–300°C, 1–10 ч, 1 МПа	Улучшение цвета с 5.4 до 0.3 по Гарднеру. Уменьшение температуры размягчения с 128 до 125°C	[61]

Разрозненность информации не позволяет сделать обобщение данных о катализе реакций гидрирования НПС.

Может представлять интерес донорно-водородное гидрирование полимеров благодаря более мягким условиям осуществления реакции. Доноры водорода могут применяться как при гомогенном, так и при гетерогенном катализе [84]. В реакциях гидрирования разных субстратов исследованы циклогексен, тетралин, тетрагидрохиолин, муравьиная кислота, индолин, лимонен и др. Из них в реакциях гидрирования полимеров рассмотрены лимонен [85, 86], муравьиная кислота, циклогексен, индолин [87]. Характерная особенность донорно-водородного гидрирования заключается в возможности селективного гидрирования от-

дельных связей благодаря конкуренции адсорбции донора водорода и субстрата на каталитических центрах [84].

Отметим, что широко используемый донорно-водородный растворитель тетралин, как правило, эффективен при гомогенном катализе, но в условиях гетерогенного катализа требует высоких температур [84], что неприемлемо при гидрировании полимеров. Высокая температура донорно-растворительных процессов с участием тетралина не позволяет реализовать основное преимущество донорно-водородного гидрирования — мягкие условия реакции. В то же время, гидрирование бутадиен-стирольного каучука в его растворе в лимонене на катализаторе Pd/C может осуществляться в отсутствие водорода при темпера-

туре кипения растворителя [85]. За 200 мин суммарная конверсия в реакциях гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов достигает 70%. Аналогично, высокая конверсия полибутадиена (50–80%) достигается при температуре 80°C на палладиевом катализаторе с использованием в качестве доноров водорода муравьиной кислоты, пиперидина, индолина [87].

В заключение раздела можно отметить, что пока нерешенными остаются задачи оптимизации параметров процесса гидрирования НПС: давления, температуры, наличия в реакционной среде соединений серы, растворителя и концентрации раствора НПС и т.д.

Некоторые аспекты применения гидрированных НПС в адгезионных композициях

Как уже указывалось выше, основные достоинства гидрированных НПС – их устойчивость к термоокислительной деструкции, неокрашенность и нетоксичность. Эти преимущества, очевидно, являются весьма важными, когда речь идет о применении НПС в лакокрасочных материалах и адгезионных композициях. НПС широко используются в следующих видах адгезивов [3]: клеи на основе растворителей или дисперсионные, клеи-расплавы, ЧДА.

Целью введения НПС в клеи на основе растворителей или в воднодисперсионные системы является повышение липкости, когезионной прочности клеев, времени открытой выдержки, в отдельных случаях – повышение теплостойкости. В клеях на основе бутадиев-стирольных каучуков и блоксополимеров стирол-изопрен-стирол, стирол-бутадиев-стирол, стирол-этилен-пропилен-стирол НПС они могут применяться как сами по себе, так и в сочетании с канифолью и ее производными [3]. В клеях на основе полихлоропрена они применяются, как правило, только в сочетании с алкилфенольными или терпенфенольными смолами, причем когезионная прочность в большей степени определяется алкилфенольными смолами, а роль НПС в этих системах сводится к повышению липкости и времени открытой выдержки. Эффект от введения НПС в клеи на основе растворителей определяется их совместимостью с полимером-основой и тепловой размягчения (стеклования) смолы.

НПС находят применение и для модификации клеев на основе водных дисперсий или латексов, получающих все большее распространение в последние годы и существенно потеснивших клеи на основе растворителей. Здесь целью введения НПС, в основном, является сокращение времени схватывания и повышение верхнего предела температурного интервала эксплуатации клея. Введение НПС в системы на водной основе пред-

ставляет очевидную сложность. Для решения этой проблемы часто пытаются тем или иным способом перевести НПС в жидкую фазу, которая затем могла бы быть смешана с исходной водной дисперсией. При низкой температуре размягчения НПС это можно сделать, просто ее расплавив. Однако этот подход редко может быть применен на практике, поэтому чаще НПС растворяют в пластификаторах, маслах; иногда используют концентрированные растворы НПС в органических растворителях. Как и в предыдущем случае, эффект от введения НПС определяется, главным образом, совместимостью с полимером-основой.

Содержание НПС в клеях-расплавах может быть очень большим, до 70 мас. %. Основные полимеры, выступающие в качестве основы для клеев-расплавов, – сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных звеньев, а также сополимеры стирола (наиболее часто – триблоксополимер стирол-бутадиев-стирол). Стоит отметить, что данные полимеры сами по себе часто обладают неудовлетворительной адгезией к металлу (особенно при низком содержании винилацетатных звеньев), поэтому различные смолы часто используются для улучшения смачивания. Кроме того, применение НПС обеспечивает снижение вязкости клея-расплава и повышение прочности и жесткости застывшего клея, регулирование времени открытой выдержки. Наряду с НПС, в составах клеев-расплавов часто используется канифоль и ее производные. Следует подчеркнуть важное отличие канифоли и ее производных от НПС, по крайней мере, в отношении СЭВА: для канифоли и ее производных совместимость с СЭВА улучшается по мере увеличения содержания винилацетатных звеньев, причем фазовая диаграмма имеет нижнюю критическую температуру растворения, т.е. с повышением температуры совместимость ухудшается. Для НПС ситуация обратна: совместимость с СЭВА ухудшается по мере роста содержания винилацетатных звеньев, а на фазовой диаграмме имеется верхняя критическая температура смешения – ВКТС (с повышением температуры совместимость улучшается) [88, 89]. Поскольку температура нанесения клеев-расплавов на основе СЭВА и сополимеров стирола, как правило, составляет около 190°C, устойчивость к термоокислительной деструкции имеет для них большое значение.

Наибольший интерес применение НПС представляет для ЧДА. Последние представляют собой особый класс адгезивов, резко отличающийся от остальных. ЧДА можно определить как материалы, которые могут быть приклеены к самым разнообразным субстратам при кратковременном приложении весьма небольшого давления. При этом не происходит изменения агрегатного

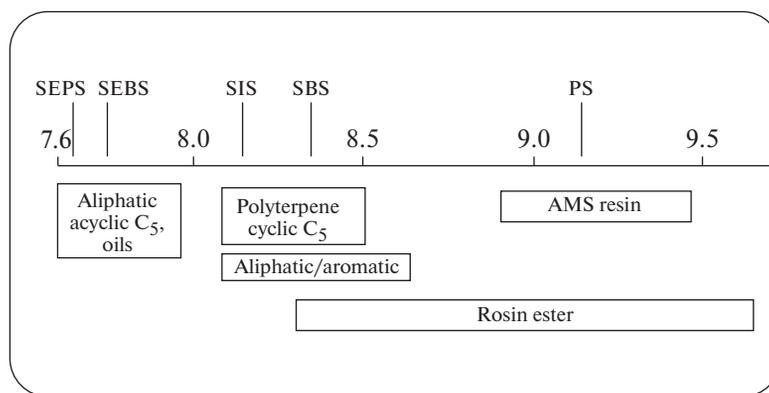


Рис. 11. Диаграмма параметров растворимости основных типов смол и блоксополимеров стирола [92]

состояния системы, испарения растворителя или химического процесса отверждения материала [90]. Все же остальные адгезивы являются жидкими при формировании адгезионного соединения, затем тем или иным образом переходят из жидкого состояния в твердое, в котором и эксплуатируются. Текучесть адгезива необходима для установления плотного адгезионного контакта с субстратом, заполнения неровностей его рельефа. Далее, на стадии эксплуатации адгезионного соединения, адгезив должен обладать существенной прочностью, чтобы противостоять разрушающим нагрузкам.

За счет проявления вязкоупругих свойств полимера ЧДА сочетают в себе определенную текучесть, реализуемую при приложении давления, с прочностью. Важным обстоятельством является зависимость модуля упругости (накопления) адгезива от частоты (скорости) нагружения. Как правило, формирование соединения является медленным процессом, значения модуля упругости при этом относительно невелики, материал проявляет заметную текучесть. Разрушение соединения происходит при более высокой скорости, величины модуля упругости здесь существенно выше, что обуславливает сопротивление материала разрушению.

Собственно, одна из целей введения смол в ЧДА состоит в модификации их реологических свойств с тем, чтобы усилить зависимость реологических свойств от частоты нагружения [91]. С другой стороны, смолы могут вводиться для повышения верхнего предела температуры эксплуатации адгезива. Наибольшее распространение введение смол получило для ЧДА на основе сополимеров стирола. Как и в случае клеев-расплавов, заметную конкуренцию НПС здесь составляют смолы на основе канифоли и ее производных, обладающие хорошей совместимостью с различными полимерами. Указывается, однако [92], что применение смол на основе канифоли сдерживается вследствие их нестойкости к термоокисли-

тельной деструкции, окрашенности и ограниченного срока годности.

Рассмотрим основные факторы, определяющие эффект от применения НПС в ЧДА.

Под совместимостью компонентов будем понимать возможность существования при данной температуре их молекулярной дисперсии (истинного раствора) без фазового расслоения. При этом полная совместимость отвечает возможности формирования такого раствора при любом соотношении компонентов, частичная — в ограниченном интервале концентраций. Надо понимать при этом, что блоксополимеры стирола сами по себе, как правило, представляют собой микрогетерогенные системы, в которых блоки стирола (концевые) термодинамически не совместимы при комнатной температуре с блоками эластомера и в результате образуют стеклообразные домены в эластомерной матрице. Поэтому в данном случае следует говорить о совместимости смол со стирольными или эластомерными фрагментами. Совместимость НПС с базовым полимером можно количественно оценить в терминах параметра растворимости. На рис. 11 приведена диаграмма параметров растворимости основных типов смол и блоксополимеров стирола.

Ароматические C₉-смолы вследствие сходства своей химической природы хорошо совмещаются со стирольными концевыми блоками. Алифатические C₅-смолы обладают хорошей совместимостью с изопреновыми блоками, но заметно худшей — с бутадиеновыми. Для улучшения совместимости с бутадиеновыми блоками используют сополимеры алифатических C₅-смол с ароматическими смолами C₉. При этом содержание ароматической части, как правило, находится в пределах 5–35 мас. %. Дальнейшее повышение содержания C₉, очевидно, улучшает совместимость с бутадиеновыми фрагментами, но одновременно растет и совместимость со стирольными блоками, что может их ослабить. Смолы C₉ могут приме-

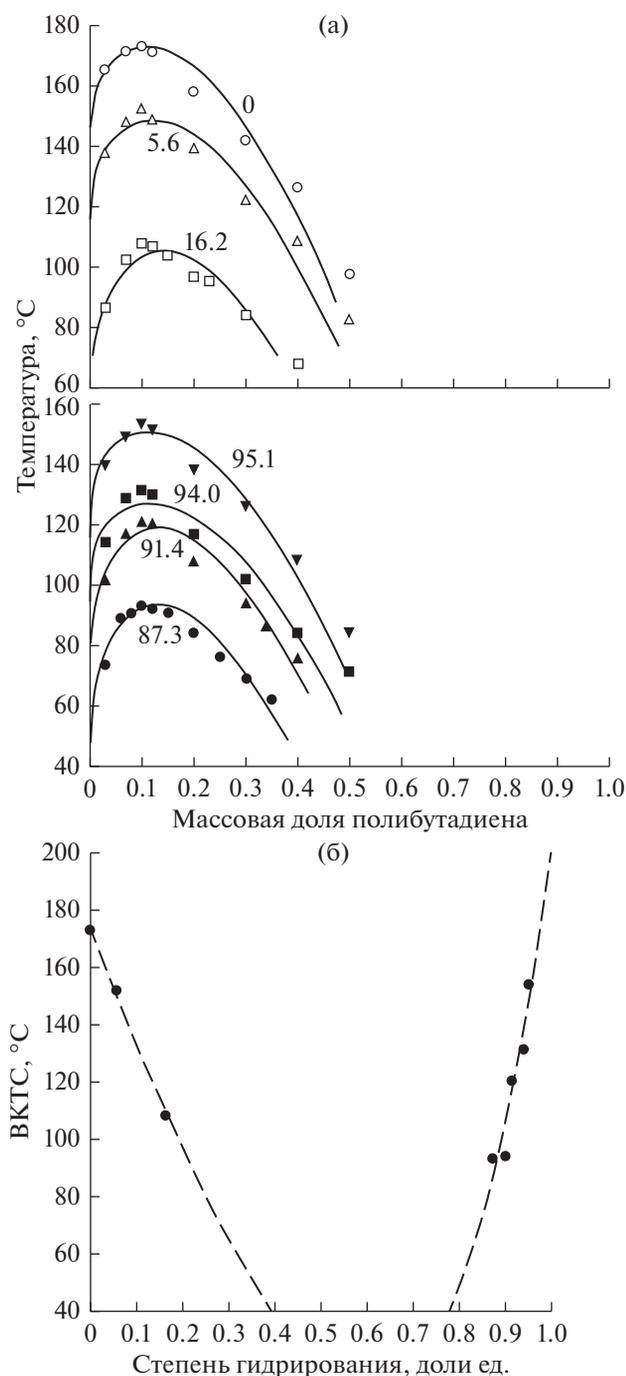


Рис. 12. Фазовые диаграммы для систем полибутадиен (PB) — частично гидрированная смола C_9 (а, подписи у кривых — степень гидрирования, %), а также зависимость ВКТС от степени гидрирования (б) [65].

няться и целенаправленно для модификации концевых стирольных блоков. Заметим, что вследствие сегрегации стирольных и эластомерных блоков теплостойкость блок-сополимеров стирола, как правило, определяется температурой стеклования стирольных блоков (порядка 100°C). Следовательно, во избежание снижения верхнего

предела температурного интервала эксплуатации соединений следует использовать смолы C_9 с достаточной высокой температурой размягчения. С другой стороны, более высокая температура размягчения достигается более высокой ММ, что ухудшает совместимость. Поэтому смолы C_9 , как правило, используют в количестве до 10 мас. % [92, 93].

Влияние гидрирования смол на совместимость их с базовыми полимерами в литературе рассмотрено недостаточно, имеющиеся данные носят фрагментарный характер. В [92] утверждается, что гидрирование приводит к снижению параметра растворимости, однако каких-либо экспериментальных подтверждений этого не приводится. Производители гидрированных и частично гидрированных НПС, как правило, также указывают на отличную совместимость гидрированных НПС с натуральным каучуком, СЭВА, сополимерами стирол—изопрен—стирол и стирол—бутадиен—стирол (например, [94–99]). Несмотря на достаточно большое число патентов, посвященных получению адгезивов из гидрированных НПС [6, 7, 100–102], пожалуй, единственное систематическое исследование влияния гидрирования на совместимость и, как следствие, реологические и адгезионные свойства выполнено в работах [65, 103]. В них исследовали совместимость гидрированной смолы C_9 с полибутадиеном и полистиролом в зависимости от степени гидрирования.

Для смесей гидрированной смолы с полибутадиеном получены фазовые диаграммы с ВКТС, причем с повышением степени гидрирования ВКТС поначалу претерпевает значительное понижение, что отражает повышение совместимости (рис. 12). Однако при степени гидрирования выше примерно 0.8 эта тенденция меняется на противоположную. Таким образом, степень гидрирования 0.8 может считаться оптимальной для повышения совместимости смолы C_9 с бутадиеновыми фрагментами.

С другой стороны, повышение степени гидрирования, как оказалось, монотонно снижает совместимость смолы C_9 с полистиролом (рис. 13). При этом отчетливо видно, что повышение молекулярной массы одного компонента (в данном случае, полистирола) приводит к росту ВКТС и сокращает область совместимости.

Таким образом, можно сделать вывод, что гидрирование ароматических фрагментов смол C_9 , с одной стороны, до определенной степени повышает их совместимость с бутадиеновыми фрагментами, а с другой — снижает совместимость со стирольными. Поэтому регулирование степени гидрирования представляется весьма важным для достижения оптимальных адгезионных характеристик. Действительно, данные, представленные в [85], указывают на весьма узкий интервал степе-

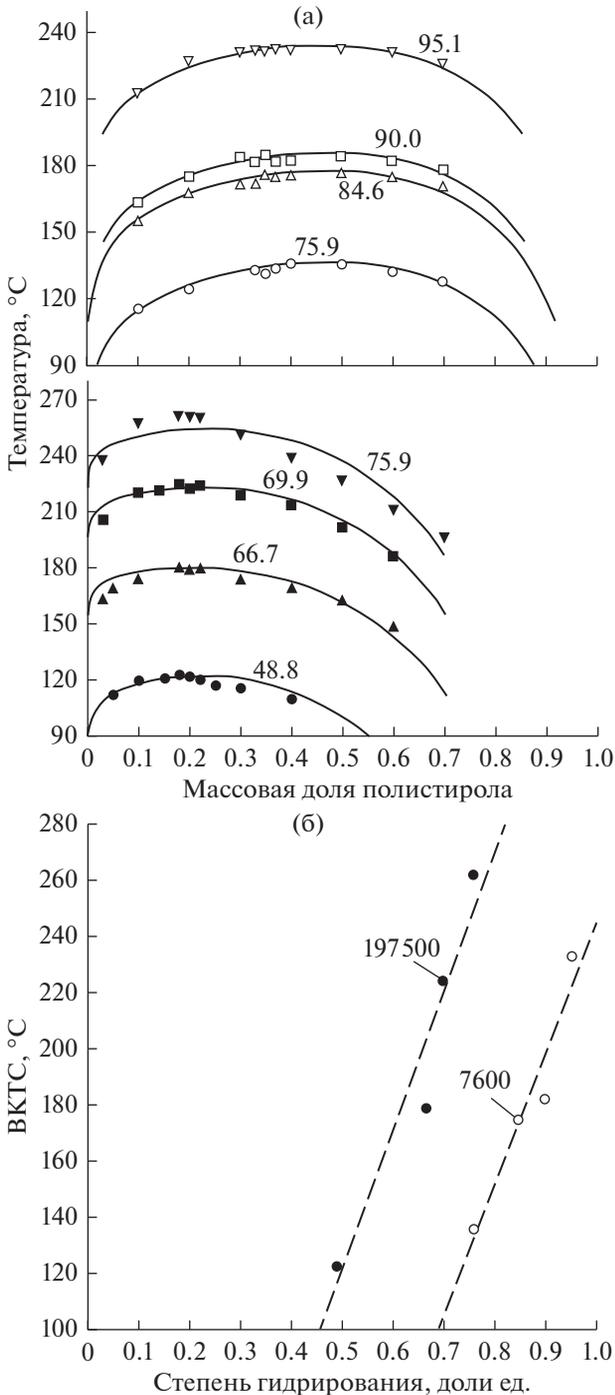


Рис. 13. Фазовые диаграммы для систем полистирол–частично гидрированная смола С₉ (а), а также зависимость ВКТС от степени гидрирования (б) [65]. Подписи у кривых на рис. а – степень гидрирования, %. ММ полистирола на верхней части рис. а – 7600, на нижней – 197500. Подписи у кривых на рис. б – ММ полистирола.

ни гидрирования, в котором могут быть достигнуты высокие показатели липкости (рис. 14).

Влияние ММ НПС двойко. С одной стороны, ее повышение влечет рост температуры стеклова-

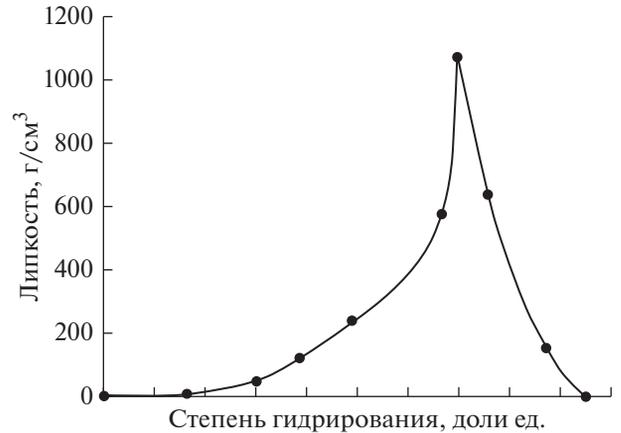


Рис. 14. Липкость композиций на основе блок-сополимера стирол-бутадиен-стирол и частично гидрированной смолы С₉ в зависимости от степени гидрирования смолы [103].

ния (размягчения), с другой – как уже было показано выше, значительно сокращает температурный и концентрационный интервал совместимости смолы с базовым полимером. В отношении молекулярно-массового распределения (ММР) смолы высказывается мнение [93], что узкое ММР способствует лучшему совмещению смолы с базовым полимером ввиду отсутствия трудносовмещающейся высокомолекулярной фракции.

Таким образом, применение гидрированных НПС показано в первую очередь для стирол–бутадиен–стирольных сополимеров, для которых трудно подобрать усилители адгезии на основе негидрированных НПС. При этом необходимо контролировать степень гидрирования, так как оптимальные показатели достигаются лишь в достаточно узком интервале.

ВЫВОДЫ

В заключение остановимся на перспективах дальнейшего исследования гидрирования полимеров, в частности, НПС. Во-первых, очевидна привлекательность донорно-водородных процессов гидрирования в гетерогенном катализе вследствие низкой температуры осуществления реакции. Однако, как и в аспекте выбора растворителя, здесь требуется изучить влияние концентрации раствора, состава растворителя на растворимость сырья и, что немаловажно, гидрированного продукта, диффузионные процессы и конкуренцию адсорбции. Это позволит разработать научный подход к созданию составов растворителей для разных задач гидрирования полимерных материалов.

Во-вторых, несмотря на имеющийся научный задел в области наногетерогенных сульфидных катализаторов гидрирования и гидрокрекинга,

требуется комплексное изучение синтеза сульфидов *in situ* в полимерных растворах, седиментационной устойчивости частиц, возможности селективного гидрирования, оптимизация размеров частиц для гидрирования полимеров с разной средней ММ, обоснованный подход к выбору прекурсоров катализаторов и т.д.

В-третьих, актуально изучение нанесенных катализаторов при варьировании диаметра пор и размеров частиц активной фазы в широких пределах, что позволит целенаправленно подходить к созданию каталитических процессов селективного и исчерпывающего гидрирования полимерных материалов.

Работа выполнена в рамках Госзадания: тема 9 “Каталитические и термические процессы превращений ископаемого, альтернативного и возобновляемого углеводородного сырья и техногенных отходов”, госрегистрация № 01201353040.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
2. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
3. Mildenberg R., Zander M., Collin G. / Hydrocarbon Resins. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, New York, VCH Publishers. Inc., 1997. 189 p.
4. Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H. // J. of Macromol. Science. Part C: Polymer Rev. 2000. V. 40. № 1. P. 23.
5. Jun-Hyo Park, Won-Suk Kong, Sang-Hyun Lee, Jae Wook Lee, Ho Gyu Yoon, Bun Yeoul Lee // International J. of Adhesion & Adhesives. 2016. V. 68. P. 326.
6. Hentges S.G. Patent US 4916192, 1990.
7. Luvinh Q., Macedo A.V., Ryzkowski R.J.F. Patent US 5571867, 1996.
8. Szymanski J.P., Simmons E.R., Lindquist J. S. Patent US 5204390, 1993.
9. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Кострубина Е.В., Кузнецова Н.А. // Известия ВолгГТУ. 2013. Т. 6. № 1. С. 48.
10. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. // Известия ВолгГТУ. 2014. Т. 7. № 1. С. 80.
11. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Дочкина Т.В., Попов Ю.В., Бутов Г.М. // Известия ВолгГТУ. 2010. Т. 2. № 7. С. 127.
12. Думский Ю.В., Бутов Г.М., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 70 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 69.]
13. Salari D., Jodaie A. // Iranian Polymer J. 2006. V. 15. № 1. P. 55.
14. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Веревкина О.В., Мананкова А.А. // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. С. 111.
15. Shorrock J.K., Clark J.H., Wilson K., Chisem J. // Organic Process Research & Development. 2001. V. 5. P. 249.
16. Wismer M., Prucnal P. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1971. V. 10 (3). P. 279.
17. Hatano A., Iwase Y., Ashida K. // J. of Macromol. Science: Part A – Chemistry: Pure and Applied Chemistry. 1978. V. 12. № 5. P. 647.
18. McManus N.T., Rempel G.L. // J. of Macromol. Science, Part C. 1995. V. 35. № 2. P. 239.
19. Jones R.V., Moberly C.W., Reynolds W.B. // Ind. and Eng. Chemistry. 1953. V. 45. № 5. P. 1117.
20. Popa L., Giurginca M., Zaharescu T. // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 86. P. 11.
21. Mohammadi N.A., Rempel G.L. / Chemical Reactions on Polymers; Benham Judith L. et al., Eds. ACS Symposium Series. 1988. V. 364. Ch. 28. P. 393.
22. Tanaka Y., Sato H., Ozeki Y. // Polymer. 1975. V. 16. P. 709.
23. Yoon K., Park S.B., Park I., Yoon D.Y. // Bull. Korean Chem. Soc. 2011. V. 32. № 8. P. 3074.
24. Xu D., Carbonell R.G., Kiserow D.J., Roberts G.W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 3509.
25. Ness J.S., Brodil J.C., Bates F.S., Hahn S.F., Hucul D.A., Hillmyer M.A. // Macromol. 2002. V. 35. P. 602.
26. Guo X., Rempel G.L. // J. of Molecular Catalysis. 1990. V. 63. P. 279.
27. Liu Y., Wei Z., Pan Q., Rempel G.L. // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 457. P. 62.
28. Jamanek D., Wieczorek Z., Leszczyńska I., Skupiński W. // Polimery. 2011. V. 56. № 4. P. 189.
29. Харьковская Е.М., Розанцева Л.Э., Фролов В.М. // Высокмолекулярные соединения, Сер. Б. 2011. Т. 53. № 7. С. 1150.
30. Mudalige D.C., Rempel G.L. // J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 1997. V. 123. P. 15.
31. Piya-areetham P., Prasassarakich P., Rempel G.L. // J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 2013. V. 372. P. 151.
32. Chien-chao Tsiang R., Yang W., Tsai M. // Polymer. 1999. V. 40. P. 6351.
33. Martin P., McManus N.T., Rempel G.L. // J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 1997. V. 126. P. 115.
34. Rao P.V.C., Upadhyay V.K., Pillai S.M. // European Polymer J. 2001. V. 37. P. 1159.
35. Gehlsen M.D., Bates F.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4122.
36. Rosedale J.H., Bates F.S. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3542.
37. Fuentes-Ordóñez E.G., Salbidegoitia J.A., Ayastuy J.L., Gutiérrez-Ortiz M.A., González-Marcos M.P., González-Velasco J.R. // Catalysis Today. 2014. V. 227. P. 163.
38. Fuentes-Ordóñez E.G., Salbidegoitia J.A., González-Marcos M.P., González-Velasco J.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52(42). P. 14798.
39. Shabtai J., Xiao X., Zmierczak W. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 76.
40. Zmierczak W., Xiao X., Shabtai J. // Fuel Processing Technology. 1996. V. 49. P. 31.
41. Ding W., Liang J., Anderson L.L. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 1219.
42. Gehlsen M.D., Weimann P.A., Bates F.S., Harville S., Mays J.W., Wignall G.D. // J. of Polym. Science: Part B: Polymer Physics. 1995. V. 33. P. 1527.
43. Hucul D.A. // Patent US 6399538, 2002.
44. Chang J., Huang S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 1220.
45. Hou H.C. Patent application publication US 2011/0098412.

46. Cassano G.A., Valles E.M., Quinzani L.M. // Polymer. 1998. V. 39. № 22. P. 5573.
47. Massie S.N. // Patent US 5378767, 1995.
48. Nakatani H., Nitta K., Uozumi T., Soga K. // Polymer. 1999. V. 40. № 6. P. 1623.
49. Dong L.B., Turgman-Cohen S., Roberts G.W., Kiserow D.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 11280.
50. Han K., Zuo H., Zhu Z., Cao G., Lu C., Wang Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 17750.
51. Pan Q., Rempel G., Wu J. // Patent US 7897695, 2011.
52. Lujun Y., Dahao J., Jiao X., Lei M., Xiaonian L. // China Petrol. Proc. and Petrochem. Technology. 2012. V. 14. № 3. P. 83.
53. Macedo A.V., Haluska J.L. // Patent US 6433104, 2002.
54. Webber W.O. // Patent US 3432481, 1969.
55. Stuckey A.N., Shutt J.R. // Patent US 4328090, 1982.
56. Okazaki T., Nagahara E., Keshi H. // Patent US 6458902, 2002.
57. Kitamura T., Yamakava F. // Patent EP 1552881.
58. Hagemeyer H.J., Hogan H.E., Johnson S.H. // Patent US 3701760, 1972.
59. Sae-Ma N., Praserttham P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G.L. // J. of Appl. Polymer Science. 2010. V. 117. P. 2862.
60. Johnson C.B., Hentges S.G., Maroie S., Litz R.J. // Patent US 5171793, 1992.
61. Berrevoets E., van Drongelen J. // Patent US 5817900, 1998.
62. Tenenbaum J.M., Deering M.F. // Patent US 4817175, 1989.
63. Daughenbaugh N.E., Goodfellow D.G. // Patent US 5491214, 1996.
64. Coca J., Rosal R., Diez F.V., Sastre H. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1992. V. 53. P. 365.
65. Kim J.K., Ryu D.Y., Lee K.H. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5195.
66. Matsubara S., Iwai S. // Patent US 4384080, 1983.
67. Shiro T., Kanno T., Aratani K., Katsura Y., Ikenaga N., Suzuki T. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. P. 1314.
68. Chandrasiri J.A., Wilkie I C.A. / Fire and Polymers II; Nelson Gordon L., Ed. ACS Symposium Series; Am. Chem. Soc.: Washington, DC, 1995.
69. Ibrahim M.M., Seehra M.S. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 926.
70. Haluska J.L., Riley K.L. // Patent US 6755963, 2004.
71. Haluska J.L., Riley K.L. // Patent application publication WO 2000042082, 2000.
72. Herbert M.K., Joseph D.L. // Patent US 3362939, 1968.
73. Ellert H.G., Moritz K.H., Pine L.A. // Patent US 3442877, 1969.
74. Kenton J.R., Wadsworth F.T. // Patent US 3040009, 1962.
75. Sandee A.J., Chintada J., Andreas Maria Terörde R.J. // Patent application publication US 2016/159941, 2016.
76. Azuma N., Suetomo S. // Patent US 4540480, 1985.
77. Reesink B.H., Dijkstra W. // Patent application publication US 2008/0051616, 2008.
78. Reesink B.H., Dijkstra W. // Patent US 7285695, 2007.
79. Wang Yonglin, Fu Qihong, Yang Gang, Chen J. // Patent China 102453217, 2013.
80. Bossaert B., Malatesta A., Mourand J. // Patent EP 0082726, 1986.
81. Bossaert B., Malatesta A., Mourand J. // Patent US 4629766, 1986.
82. Vargas J.M., Barbee T.R., Yuan-Ju Ch. // Patent application publication US 2013/0184411, 2013.
83. Yamakawa F., Kitamura T., Chinda T. // Patent application publication US 2005/0228143, 2005.
84. Johnstone R.A.W., Wilby A.H. // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 129.
85. Ambros von Holleben M. L., Silva S.M., Mauler R.S. // Polymer Bulletin. 1994. V. 33. P. 203.
86. Calcagno C.I.W. Dissert. Mestre em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 1997.
87. Costello C.A., Wright P.J., Schulz D.N., Sissano J.A. // Patent US 5399632, 1995.
88. Takemoto M., Kajiyama M., Mizumachi H., Takemura A., Ono H. // J. of Appl. Polymer Sci. 2002. V. 83. P. 719.
89. Takemoto M., Karasawa T., Mizumach H., Kajiyama M. // J. Adhesion. 2000. V. 72. P. 85.
90. Satas D. / Handbook of Pressure-Sensitive Adhesion Technology, 3rd Edition, Satas&Associates, Warwick, Rhode Island, 1999.
91. Wood T.G. // Adhesive Age. 1987. V. 30. P. 19.
92. Hu Y., Paul C.W. Block Copolymer-based pressure-sensitive adhesives / Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products, I. Benedek and M. Feldstein. Eds. 2009, CRC Press, Boca Raton—L.—New York. Ch. 3.
93. Benedek I. Principles of pressure-sensitive design and formulation / Pressure-Sensitive Design, Theoretical Aspects, (Ed. Benedek I.), Ch. 4. VSP. Leiden—Boston, 2006.
94. Eastotac™ H-100R Resin Technical Datasheet. Eastman Chemical Company, 2014.
95. Regalite™ C6100 Hydrocarbon Resin Technical Datasheet. Eastman Chemical Company, 2008.
96. Regalite™ S1100 Hydrocarbon Resin Technical Datasheet. Eastman Chemical Company, 2012.
97. Regalite™ R1090 Hydrocarbon Resin Technical Datasheet. Eastman Chemical Company, 2012.
98. LESTAC-H5100 Typical Analysis Datasheet. LESCO CHEMICAL LIMITED, 2014.
99. Escorez 5300 Tackifying Resin. Product Datasheet. ExxonMobil, 2017.
100. Hentges S.G., Jagisch F.C., Smith E.F. // Patent US 5656698, 1997.
101. Johnson C.B., Hentges G.S., Maroie Serge Moise J.P., Litz R.J. // Patent WO 1991013106, 1991.
102. Luvinh Q., Macedo A.V., Rydzkowski R.J.F. // Patent WO 9319097, 1993.
103. Du Yeol Ryu, Jin Kon Kim. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5207.