

УДК 547.315:541.64:542.971

КАТИОННАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПИРОЛИЗНОЙ C₅-ФРАКЦИИ

© 2018 г. В. А. Розенцвет¹*, В. Г. Козлов¹, Н. А. Саблина¹, В. Н. Нестеров¹,
З. Д. Федорова², Д. Н. Мунасыпов², А. М. Кирюхин²

¹Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти, Россия

²ООО “Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез”, Салават, Россия

*E-mail: rozentsvet@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2018 г.

В работе исследована катионная олигомеризация пиролизной C₅-фракции под действием каталитических систем на основе AlCl₃, VOCl₃, BF₃·O(C₂H₅)₂ и комплекса Густавсона. Показано, что использование в реакции комплекса Густавсона, модифицированного диизопропиловым эфиром, позволяет синтезировать с высоким выходом полностью растворимые олигомеры. Определены конверсии всех ненасыщенных компонентов пиролизной фракции в олигомер при различной продолжительности процесса олигомеризации. Синтезированные олигомеры характеризуются высокой ненасыщенностью и проявляют свойства пленкообразующих соединений.

Ключевые слова: пиролизная фракция, катионная олигомеризация, комплекс Густавсона, конверсия компонентов, свойства олигомера.

DOI: 10.1134/S0028242118040202

Пиролизная C₅-фракция является одним из крупнотоннажных побочных продуктов процесса получения этилена и пропилена методом пиролиза углеводородов (УВ). В зависимости от состава фракции УВ, подаваемой на пиролиз, содержание пиролизной C₅-фракции (далее ПФ) в продуктах пиролиза находится, как правило, в интервале от 4 до 8 мас. % [1]. За рубежом ПФ используется для получения алифатических углеводородных смол, которые применяются для производства адгезивов, пластификаторов и лакокрасочных материалов [2–4]. Процесс производства алифатических смол из ПФ является технологически сложным и энергоемким [2–9], что обуславливает относительно высокую стоимость продукта. На первой стадии проводят димеризацию циклопентадиена с последующим выведением концентрата дициклопентадиена из куба колонны ректификации. На второй стадии смесь УВ с верха колонны ректификации поступает на стадию подготовки, на которой от C₅-фракции отделяется значительная часть диеновых УВ для обеспечения необходимого соотношения диенов к олефинам. Катионная олигомеризация протекает в реакторе в присутствии кислот Льюиса (КЛ), таких как AlCl₃, BF₃ или комплекса Густавсона. Катализатор дезактивируют спиртом, а продукты разложения катализатора удаляют водной отмывкой. Далее раствор полимера поступает на стадию двухступенчатой дегазации, после которой углеводородная алифатическая смола подается на узел упаковки.

В настоящее время в России такая схема переработки ПФ не реализована ни на одном из нефтеперерабатывающих предприятий, использующих процесс пиролиза УВ. На ряде предприятий эта фракция возвращается на стадию пиролиза УВ [10]. Это приводит к отложению кокса и сажи в реакционной зоне и закалочных аппаратах, что связано с полимеризацией ненасыщенных углеводородов, преимущественно диенов, при высоких температурах процесса пиролиза [10]. В этой связи актуальной задачей является разработка простых технологических методов существенного сокращения содержания ненасыщенных УВ в ПФ, возвращаемой на стадию пиролиза. Для этого в настоящей работе использовался метод катионной олигомеризации пиролизной фракции без предварительного отделения циклопентадиена.

Литературные сведения о полимеризации такой фракции ограничиваются несколькими работами [10–12], в которых не была достигнута высокая степень превращения ненасыщенных УВ, при этом в ряде случаев наблюдается образование нерастворимых продуктов реакции.

Цель настоящей работы – поиск катионных каталитических систем и условий олигомеризации пиролизной C₅-фракции, которые обеспечивают высокую конверсию ненасыщенных УВ, а также получение полностью растворимых олигомеров. Другой задачей работы является изучение областей применения синтезированных олигомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пиролизную C_5 -фракцию ООО “Газпром нефтехим Салават” без дополнительной очистки. В специальном эксперименте образец ПФ перед проведением олигомеризации дважды отмывали водой и сушили в течении 12 ч цеолитами марки NaX. Диизопропиловый эфир (Sigma-Aldrich, >99.9%), $AlCl_3$ (Sigma-Aldrich, >99.0%), $VOCl_3$ (Aldrich, >99.8%) и $VF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (Fluka, >99.0%) использовались в работе без дополнительной очистки. Комплекс Густавсона ($AlCl_3 \cdot C_8H_{10} \cdot 0.5HCl$) получали по методике работы [5]. Осушенный хлористый водород пропускали через суспензию эквимольных количеств $AlCl_3$ в *m*-ксилоле при постоянном перемешивании до образования вязкого оранжевого раствора с последующей продувкой аргоном. Дозировку комплекса Густавсона (КГ) в реакции олигомеризации осуществляли в расчете на $AlCl_3$. Комплексы кислот Льюиса с диизопропиловым эфиром (ДИПЭ) получали смешением расчетных количеств ДИПЭ с соответствующими кислотами Льюиса при 20°C в среде хлористого метилена. Приготовление каталитических систем и олигомеризацию ПФ проводили в атмосфере аргона в предварительно прогретых в вакууме стеклянных ампулах, снабженных магнитной мешалкой и резиновой пробкой, зафиксированной специальным зажимом по методикам работы [13]. Катализатор дезактивировали смесью оксида пропилена и метанола. После проведения процесса олигомеризации и дезактивации катализатора ампулу подсоединяли к ловушке, помещенной в охлаждающую смесь, и проводили отгонку компонентов ПФ постепенно нагревая содержимое ампулы до 90°C при постоянной подаче в ампулу аргона. После отгонки УВ олигомер дополнительно сушили под вакуумом до постоянного веса при температуре 50°C для удаления фракции “тяжелых” углеводородов.

Состав УВ в исходной ПФ и во фракции после реакции олигомеризации определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Clarus 500 ГХ/МС, снабженном кварцевой капиллярной колонкой PerkinElmer Elite, газ-носитель – гелий.

Нерастворимую фракцию (НФ) в олигомере отделяли от растворимой фракции (РФ) центрифугированием раствора олигомера в толуоле. Содержание нерастворимой фракции в олигомере определяли дополнительной экстракцией толуолом осадка центрифугирования в аппарате Сокслета в течении 24 ч. Перед проведением анализа по определению молекулярных характеристик и микроструктуры олигомеры очищали от остатков катализатора методом колоночной хроматографии на силикагеле марки Silica gel 60 (Fluka). Молекулярные характеристики олигомера (M_n –

среднечисленная, M_w – среднемассовая молекулярные массы, M_w/M_n – полидисперсность) определяли на жидкостном хроматографе Agilent Technologies 1200 Series с рефрактометрическим детектором и разделяющей колонной PLgel MIXED-C. Элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°C. Калибровка прибора проводилась по полистирольным стандартам фирмы Waters.

^{13}C ЯМР-спектры олигомера регистрировали на спектрометре Bruker AM-500 с рабочей частотой 125 МГц для ядер ^{13}C . Расчет ненасыщенности олигомера проводили путем сравнения суммарной интенсивности сигналов в олефиновой и алифатической областях ЯМР-спектра [14].

Время высыхания растворов олигомеров ПФ определяли по ТУ 38.103542-89, твердость пленки покрытия – по ГОСТ 5233-87, прочность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806-73, адгезию пленки к поверхности – по ГОСТ 15140-78.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исходной пиролизной фракции. В табл. 1 приведен состав типичного образца пиролизной C_5 -фракции производства ООО “Газпром нефтехим Салават”.

Суммарное содержание диеновых углеводородов в исходной ПФ составляет 51.2 мас. %, олефиновых – 18.9 мас. % и алифатических – 28.4 мас. %. Было установлено, что суммарные содержания диеновых и олефиновых углеводородов в ПФ могут изменяться в пределах ± 5 мас. % при различных режимах работы установки и используемого сырья пиролиза. В состав алифатических углеводородов входит 14.4 мас. % *n*-пентана, 12.4 мас. % изопентана, 0.4 мас. % циклопентана и 1.2 мас. % других алифатических соединений. Кроме того, в составе исходной ПФ обнаружены ацетиленовые (бутин-2) и кислородсодержащие (ацетон и 2-метилпропанол-2) углеводороды, а также микропримеси соединений серы (0.037 мас. %) и воды (0.006 мас. %).

Следует отметить, что содержание диеновых УВ в исследуемых образцах ПФ существенно выше, чем в исходных пиролизных фракциях, применяемых в зарубежных публикациях [2–4, 6–8, 15, 16]. Даже в случае полного удаления циклопентадиена из пиролизной C_5 -фракции ООО “Газпром нефтехим Салават” содержание диеновых УВ более чем в два раза превышает содержание олефинов (табл. 1). Однако, в публикациях [4–8] отмечено, что необходимым условием получения полностью растворимых алифатических углеводородных смол в присутствии $AlCl_3$ является строгое соблюдение массового соотношения диенов к олефинам в исходной мономерной смеси на уровне 0.50–0.67. В этой связи, на наш

Таблица 1. Состав исходной пиролизной фракции (C₀) и фракций после проведения олигомеризации ПФ (С) в присутствии комплекса Густавсона при различной продолжительности (t) процесса. К – конверсия ненасыщенных УВ в олигомер. Условия: 20°C, ДИПЭ/AlCl₃ = 5, [КЛ] = 2.0 мас. % в расчете на ПФ

Углеводороды	C ₀ , мас. %	t = 1 ч		t = 16 ч	
		С, мас. %	К, %	С, мас. %	К, %
Диеновые углеводороды:					
изопрен	23.9	15.8	56.0	2.8	95.0
циклопентадиен	12.2	4.3	76.5	0.1	99.6
<i>транс</i> -1,3-пентадиен	7.1	5.4	49.3	0.8	95.2
<i>цис</i> -1,3-пентадиен	3.8	3.3	42.2	0.9	89.8
1,4-пентадиен	2.8	3.9	8.9	5.2	20.3
дициклопентадиен	1.1	–	–	–	–
другие	0.3	0.2	52.1	0.1	85.7
Олефиновые углеводороды:					
2-метилбутен-1	5.5	5.6	32.8	0.8	93.8
пентен-1	4.5	6.4	6.4	9.7	7.5
циклопентен	2.7	3.4	16.1	3.3	47.6
2-метилбутен-2	2.5	2.8	25.4	2.3	60.5
<i>транс</i> -2-пентен	1.9	2.6	8.7	3.2	27.7
<i>цис</i> -2-пентен	1.2	1.8	5.3	2.3	17.8
3-метилбутен-1	0.5	0.6	4.5	1.1	6.6
другие	0.1	0.1	10.1	0.2	14.2
Алифатические углеводороды	28.4	42.4	–	66.2	–
Ацетиленовые углеводороды	1.3	1.4	26.2	1.0	67
Кислородсодержащие углеводороды	0.2	0	–	0	–
Всего	100	100	–	100	–

взгляд, использование пиролизных фракций ООО “Газпром нефтехим Салават” для синтеза алифатических углеводородных смол по традиционной технологии [2, 3] требует специальной подготовки мономерной смеси.

Поиск оптимальных каталитических систем и условий олигомеризации пиролизной фракции. Олигомеризация ПФ проводилась в присутствии каталитических систем на основе AlCl₃, VOCl₃, BF₃ · O(C₂H₅)₂ и комплекса Густавсона (табл. 2).

Очевидно, что во всех случаях в качестве инициатора полимеризации ненасыщенных соединений в сочетании с применяемыми кислотами

Льюиса выступают вода и кислородсодержащие микропримеси, находящиеся в исходной ПФ.

Как видно из данных табл. 2, олигомеризация ПФ в присутствии трихлорида алюминия протекает с высоким выходом, однако образующийся олигомер содержит значительное количество нерастворимой фракции (НФ), что делает его непригодным для дальнейшего использования. Схожие результаты по выходу олигомера и содержанию НФ были получены при олигомеризации ПФ под действием окситрихлорида ванадия (табл. 2). В ряде публикаций [2, 17–20] в качестве катализатора олигомеризации различных ненасыщенных соединений описано применение эфира трифторида бора. В этой связи, этот ка-

Таблица 2. Результаты катионной олигомеризации пиролизной C₅-фракции на различных каталитических системах при 20°C

Катализатор	*Дозировка в расчете на ПФ, мас. %	Время, мин	Выход олигомера, мас. %	Содержание НФ, мас. %	Молекулярные характеристики РФ олигомера	
					$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
AlCl ₃	1.0	60.0	20.3	32.5	1.2	2.1
	2.0	60.0	36.7	33.4	1.1	2.1
	2.0	1440.0	54.0	43.5	1.0	1.9
VOCl ₃	1.0	60.0	10.2	5.6	1.2	3.4
	2.0	60.0	18.6	23.4	1.4	2.5
	2.0	1440.0	48.7	36.4	1.3	2.1
BF ₃ · O(C ₂ H ₅) ₂	1.0	60.0	9.7	0	1.4	2.8
	2.0	60.0	14.6	0	1.7	4.4
	2.0	1440.0	33.5	3.8	1.5	18.4
КГ	1.0	60.0	22.6	0.5	1.5	31.6
	2.0	0.2	9.3	0	1.5	2.4
	2.0	0.5	20.2	0	1.5	14.9
	2.0	5.0	27.8	0	1.7	46.5
	2.0	60.0	34.3	1.8	1.5	28.4
	2.0	1440.0	52.4	11.4	1.3	9.1

* Дозировка катализатора осуществлялась в расчете на кислоту Льюиса.

Таблица 3. Катионная олигомеризация пиролизной C₅-фракции на модифицированных каталитических системах на основе VOCl₃ и комплекса Густавсона. Условия: 20°C, [КЛ] = 2.0 мас. % от фракции

Катализатор	ДИПЭ/КЛ моль/моль	Время, мин	Выход олигомера, мас. %	Содержание НФ, мас. %	Молекулярные характеристики РФ	
					$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
VOCl ₃	2	60.0	13.6	8.8	3.6	2.6
		1440.0	40.9	28.2	2.2	2.0
	5	60.0	6.3	0	1.4	2.0
		1440.0	14.5	0	1.7	2.4
КГ	2	60.0	31.5	0	1.2	2.0
		1440.0	58.6	1.1	1.1	2.9
	5	60.0	30.9	0	1.3	1.9
		960.0	54.1	0	1.4	2.0
		1440.0	57.1	0	1.3	2.1
		1440.0	62.2*	0	1.4	2.2

* Исходная ПФ отмыта водой и осушена на цеолитах NaX.

катализатор также был испытан для олигомеризации пиролизной фракции. Несмотря на практически полное отсутствие нерастворимой фракции в синтезированном олигомере, данная каталитическая система по активности существенно усту-

пает рассмотренным катализаторам на основе кислот Льюиса (табл. 2).

Как видно из данных табл. 2 при олигомеризации ПФ в присутствии комплекса Густавсона, выход олигомера практически не уступает систе-

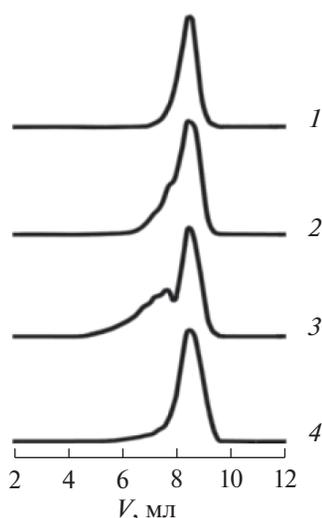


Рис. 1. Хроматограммы олигомеров, синтезированных в присутствии комплекса Густавсона при выходе олигомера 9.3 (1), 20.2 (2), 27.8 (3) и 52.4 (4) мас. %. V – объем элюента. Условия олигомеризации: $[\text{AlCl}_3] = 2.0$ мас. % в расчете на фракцию, 20°C .

мам на основе AlCl_3 и VOCl_3 , в тоже время, содержание нерастворимой фракции в синтезированном продукте значительно ниже. Из изученных каталитических систем это наиболее оптимальные результаты.

Как показано в работах [2, 20–22] формирование нерастворимой фракции в ходе катионной полимеризации сопряженных диенов связано с протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь макромолекул полидиенов с образованием сначала разветвленных, а затем сшитых структур. Очевидно, что эта реакция протекает и в изучаемом процессе катионной олигомеризации ПФ. Действительно, как видно из рис. 1, в ходе процесса олигомеризации ПФ на хроматограммах появляется высокомолекулярная разветвленная фракция, доля которой возрастает с ростом выхода олигомера (рис. 1, хроматограммы 2 и 3).

С момента формирования нерастворимой фракции в составе олигомера доля высокомолекулярной разветвленной фракции в растворимой части продукта снижается за счет сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул и перехода этих фракций в НФ (рис. 1, хроматограмма 4). Следовательно, для синтеза полностью растворимых олигомеров в каталитическую систему необходимо ввести модификатор, обеспечивающий уменьшение вероятности протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь олигомера.

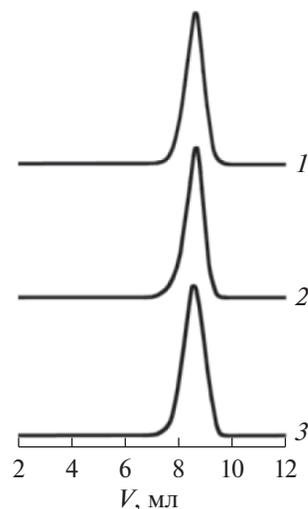


Рис. 2. Хроматограммы олигомеров, синтезированных в присутствии модифицированного ДИПЭ комплекса Густавсона. Выход олигомера 30.9 (1), 54.1 (2) и 57.1 (3) мас. %. Условия олигомеризации: $[\text{AlCl}_3] = 2.0$ мас. % в расчете на фракцию, ДИПЭ/ $\text{AlCl}_3 = 5.0$, 20°C .

С этой целью в состав каталитической системы было введено электронодонорное соединение – диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Результаты олигомеризации ПФ под действием каталитических систем, модифицированных диизопропиловым эфиром, представлены в табл. 3.

При введении в каталитическую систему на основе VOCl_3 диизопропилового эфира в соотношении к кислоте Льюиса, равном 2, содержание нерастворимой фракции в олигомере заметно уменьшается, а при соотношении 5 – образуется полностью растворимый олигомер (табл. 3). Однако во всех случаях выход олигомера существенно уменьшается по сравнению с выходом в присутствии окситрихлорида ванадия без модификатора (табл. 2).

При модификации комплекса Густавсона диизопропиловым эфиром выход олигомера за 1 час процесса с ростом соотношения ДИПЭ к AlCl_3 несколько уменьшается (табл. 2 и 3). За 24 ч процесса максимум выхода наблюдается при мольном соотношении ДИПЭ к AlCl_3 , равном 2, но при данном мольном соотношении происходит образование незначительного количества нерастворимой фракции в олигомере (табл. 3). Полностью растворимый олигомер синтезирован только при соотношении ДИПЭ к AlCl_3 , равном 5 (табл. 3) и более. Увеличение соотношения ДИПЭ к AlCl_3 более 5 не целесообразно, так как при этом наблюдается некоторое уменьшение выхода олигомера.

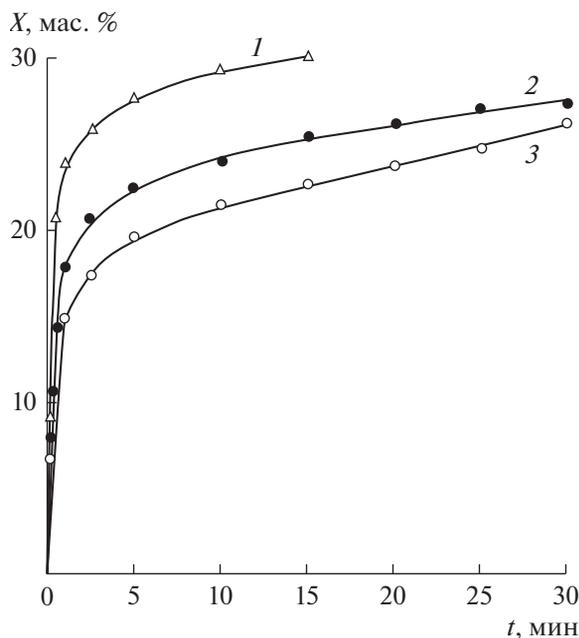


Рис. 3. Зависимость выхода олигомера (X) от продолжительности процесса (t) при мольном соотношении ДИПЭ к AlCl₃ в комплексе Густавсона, равном 0 (1), 2.0 (2) и 5.0 (3). Условия олигомеризации: [AlCl₃] = 2.0 мас. % в расчете на фракцию, 20°C.

Как видно из данных табл. 3, введение диизопрпилового эфира в состав комплекса Густавсона привело к получению олигомеров с относительно низкими значениями средних молекулярных масс (M_n и M_w). При соотношении ДИПЭ к AlCl₃ в комплексе Густавсона, равном 5, олигомеры имеют относительно узкое мономодальное распределение независимо от конверсии мономера (рис. 2). Следовательно, использование в реакции каталитических систем на основе комплекса Густавсона, модифицированных ДИПЭ, позволяет эффективно подавить протекание побочной реакции передачи растущей цепи на полимер с формированием высокомолекулярной разветвленной фракции.

В работе [23] указано, что при производстве алифатических углеводородных смол углеводородная смесь, поступающая на стадию олигомеризации, предварительно отмывается водой и высушивается на адсорбентах. Аналогичный метод подготовки ПФ был использован в одном из экспериментов по олигомеризации ПФ на комплексе Густавсона. Выход олигомера при олигомеризации такой фракции увеличился всего на 5 мас. % (табл. 3). В этой связи, на наш взгляд, дополнительная очистка ПФ таким технологически сложным способом не целесообразна.

Более подробное рассмотрение конверсионных зависимостей показывает, что процесс оли-

гомеризации ПФ имеет ярко-выраженный нестационарный характер (рис. 3).

Наиболее высокая скорость олигомеризации наблюдается на начальной стадии реакции, а с ростом выхода олигомера скорость процесса значительно уменьшается. Такой вид конверсионных зависимостей характерен для процессов катионной олигомеризации ненасыщенных соединений под действием каталитических систем, состоящих из кислот Льюиса и протонодонорных инициаторов [2, 24, 25]. На начальном этапе процесса наиболее высокая скорость наблюдается при отсутствии модификатора в комплексе Густавсона (рис. 3, зависимость 1). С ростом соотношения ДИПЭ к AlCl₃ начальная скорость олигомеризации несколько уменьшается (рис. 3, зависимости 2 и 3), однако выход олигомера, синтезированного на модифицированном катализаторе, за 24 ч заметно выше, чем при отсутствии ДИПЭ (табл. 2 и 3).

Таким образом, мольное соотношение ДИПЭ к AlCl₃ в комплексе Густавсона, равное 5, является оптимальным для проведения олигомеризации ПФ, как с точки зрения выхода олигомера, так и его молекулярных характеристик.

Оценка реакционной способности ненасыщенных углеводородов ПФ в процессе катионной олигомеризации. В табл. 1 приведены конверсии ненасыщенных компонентов ПФ при продолжи-

тельности процесса 1 ч и 16 ч (выходы олигомера указаны в табл. 3). Как видно из данных табл. 1, содержание УВ во фракциях после проведения процесса олигомеризации значительно отличается от состава исходной фракции. Суммарное содержание диеновых углеводородов за 1 ч процесса уменьшается с 51.2 до 32.9 мас. %, а за 16 ч составляет всего 9.9 мас. %. Суммарное содержание олефиновых УВ существенно не изменяется, однако это не означает, что эти компоненты не вступают в реакцию олигомеризации. Об этом свидетельствуют приведенные в табл. 1 относительно высокие значения конверсий ряда олефиновых УВ в изучаемом процессе олигомеризации. Относительная постоянная доля олефиновых соединений во фракциях после проведения процесса олигомеризации обусловлена значительным истощением диеновых УВ из ПФ (табл. 1). Сравнительный анализ значений конверсии компонентов ПФ позволяет сделать вывод, что реакционная способность сопряженных диеновых УВ значительно выше, чем олефиновых. По снижению реакционной способности диеновые УВ можно расположить в следующий ряд: циклопентадиен > изопрен ≥ *транс*-1,3-пентадиен > *цис*-1,3-пентадиен > 1,4-пентадиен.

Из олефиновых УВ ПФ наиболее активны в реакции 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и циклопентен, а активность остальных соединений находится на относительно невысоком уровне (табл. 1). Реакционная способность 2-бутина находится на достаточно высоком уровне (табл. 1). Кислородсодержащие УВ (ацетон и 2-метилпропанол-2) во фракциях после проведения процесса олигомеризации ПФ не обнаружены.

Следует отметить, что после отгонки фракции непрореагировавших УВ из реакционной смеси полученный олигомер дополнительно сушился под вакуумом (см. экспериментальную часть). Потери веса олигомера после вакуумной сушки составляли, как правило, 2.5–3.0 мас. % от веса исходной ПФ. Наиболее вероятно, что отогнанная фракция при сушке олигомера под вакуумом (фракция “тяжелых” УВ) представляет собой смесь димеров и тримеров диеновых и олефиновых УВ. Так как дициклопентадиен не был обнаружен в составе ПФ, отогнанной из реакционной смеси после реакции олигомеризации (табл. 1), то, по-видимому, этот УВ также входит в состав фракции “тяжелых” УВ.

Как видно из данных табл. 1, проведение процесса олигомеризации в течение 16 ч под действием модифицированных катализаторов на основе комплекса Густавсона обеспечивает снижение соотношения ненасыщенных компонентов к

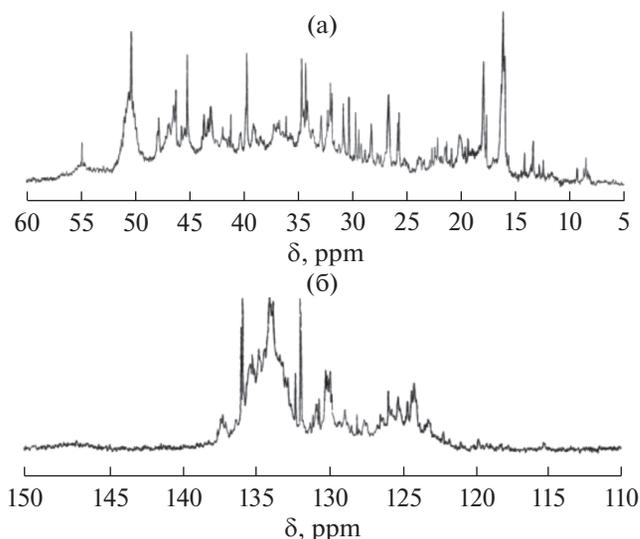


Рис. 4. Алифатическая (а) и олефиновая (б) области ¹³С ЯМР-спектра олигомера, синтезированного из пиролизной фракции под действием комплекса Густавсона, модифицированного ДИПЭ. Условия синтеза: 20°C, [AlCl₃] = 2.0 мас. % в расчете на фракцию, ДИПЭ/AlCl₃ = 5, выход 54.1 мас. %.

алифатическим УВ в ПФ с 2.5 до 0.5. При этом предлагаемый метод позволяет значительно уменьшить в ПФ содержание наиболее нежелательных диеновых УВ.

Области применения олигомеров пиролизной фракции. Синтезированные олигомеры ПФ представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета с температурой стеклования на уровне минус 30°C. На рис. 4 представлен ¹³С ЯМР-спектр олигомера ПФ.

На спектре присутствует большой набор сигналов, соответствующих атомам углерода в мономерных звеньях различной структуры, входящих в цепь олигомера. На основе представленного спектра можно оценить содержание олефиновых связей (ненасыщенность) в синтезированном олигомере. Теоретическая ненасыщенность олигомера рассчитана на основе данных табл. 1 по конверсии диенов и олефинов в олигомер и составляет 84 мол. %. Экспериментально найденная ненасыщенность олигомера рассчитана по методике работы [14] путем сравнения суммарной интенсивности сигналов в олефиновой и алифатической областях ¹³С ЯМР-спектра и составляет 78 мол. %. Более низкое значение ненасыщенности олигомера, определенное по данным ¹³С ЯМР-спектра, можно объяснить протеканием в ходе олигомеризации ПФ побочной реакции передачи растущей цепи на двойную связь олигомера [13, 21, 22, 24]. Но роль этого процесса, по-видимому, не существенна, так как изменений молекулярно-массового распределе-

Таблица 4. Пленкообразующие свойства синтезированного олигомера ПФ

Пленкообразующие	Содержание сиккатива ЖК-1, мас. %	Время высыхания до степени 3, ч	Свойства пленок покрытий		
			прочность при изгибе, мм	твердость по М-3, усл. ед.	адгезия, балл
Олигомер ПФ	3	24	5	0.20	1.0
	5	16	10	0.45	1.0
Каучук СКОП	5	24	10	0.40	1.0

ния в ходе олигомеризации практически не наблюдается (рис. 2). Относительно низкая температура стеклования наиболее вероятно связана с высокой ненасыщенностью синтезированных олигомеров. Известно, что ненасыщенность алифатических углеводородных смол, имеющих температуру размягчения на уровне 90–100°C, находится на уровне 30–40 мол. % [15].

Высокая ненасыщенность олигомеров ПФ позволяет рекомендовать эти полимеры для использования в лакокрасочных композициях в качестве пленкообразующих соединений. Действительно, время высыхания 70% раствора олигомера ПФ в уайт-спирите в присутствии 5% сиккатива ЖК-1 составляет 16 ч (табл. 4). Этот показатель соответствует требованиям ТУ 38.103542-89, предъявляемым для синтетических пленкообразующих соединений, например, олигопипериленового каучука марки СКОП.

Как видно из данных табл. 4, пленки покрытия на основе олигомера ПФ по прочности при изгибе, твердости и адгезии не уступают пленкам, полученным из каучука СКОП, который применяется в лакокрасочной промышленности. Кроме того, высокая ненасыщенность олигомеров, синтезированных из ПФ, позволяет рекомендовать эти продукты к использованию в качестве пластификаторов резиновых смесей при производстве резинотехнических изделий.

Таким образом, катионная олигомеризация пиролизной C₅-фракции под действием комплекса Густавсона, модифицированного диизопрпиловым эфиром, позволяет с высоким выходом синтезировать полностью растворимые олигомеры, характеризующиеся высокой ненасыщенностью. Проведение процесса олигомеризации позволяет более, чем в пять раз уменьшить в пиролизной фракции содержание наиболее нежелательных диеновых УВ. Синтезированные олигомеры проявляют свойства пленкообразующих соединений и могут быть рекомендованы к использованию в лакокрасочной промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-630945).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2008. 334 с.
2. *Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б.* Катионная полимеризация сопряженных диенов. М.: Наука, 2011. 238 с.
3. *Mildenberg R., Zander M., Collin G.* Hydrocarbon Resins. Weinheim: VCH, 1997. 175 p.
4. *Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H.* // J. Macromol. Sci. 2000. V. C40(1). P. 23.
5. *Lepert A.* // Пат. 4068062. США. 1978. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
6. *Osborn R.A., Bullard H.L.* // Pat. USA 4098983. США. 1978. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
7. *Benitez F.M., English M.F.* // Pat. USA 4419503. 1983. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
8. *Lewtas K., Garcia M.L., Clark J.H., Wilson K.* // Pat. USA 6479598. США. 2002. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
9. *Berahman B., Darib B., Sadeghpour S.* // Petrol. Sci. Technol. 2010. V. 28. P. 1277.
10. *Хасанов И.Р., Кирюхин А.М., Мунасыпов Д.Н., Федорова З.Д.* // Нефтегазовое дело. 2014. № 3. С. 273.
11. *Чаушеску Е., Корчевей М., Сырбу Т., Домнештяну Г., Таран Ф., Барак С.* // Acta Polymerica. 1983. V. 34. № 11/12. P. 690.
12. *Ceaulescu E., Corciovei M., Ionita C. Ditu M., Anton A., Taran F., Barac S.* // Mater. Plast. 1981. V. 18. № 1. P. 5.
13. *Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P., Kostjuk S.V.* // Polym. Int. 2013. V. 62. № 5. P. 817.
14. *Rozentsvet V.A., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Kuznetsova M.G., Peruch F., Kostjuk S.V.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 2430.

15. Wang G.Q., Zhang W.X., Liang J.C., Chen G.Y., Wei Z.Y., Zhang L. // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 5. P. 2829.
16. Shorrock J.K., Clark J.H., Wilson K., Chisem J. // Org. Process. Res. Dev. 2001. V. 5. P. 249.
17. Cyr D.R.S. // Pat/ USA 3853826. США. 1974. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
18. Go T., Yaginuma H., Inoue M. // Pat/ USA 3884712. США. 1975. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
19. Priola A., Gozzelino G., Ferrero A. // Polym. Bull. 1985. V. 13. P. 245.
20. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Ziganshina E.F., Boreiko N.P. // Int. J. Polym. Analys. Charact. 2009. V.14. № 7–8. P. 631.
21. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Kostjuk S.V. // Macromol. Chem. Phys. 2013. V. 214. P. 2694.
22. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F., Kostjuk S.V. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 926.
23. Matyjaszewski K., Pugh C. Mechanistic Aspects of Cationic Polymerization of Alkenes. Cationic Polymerizations: mechanisms, synthesis, and applications. N.-Y. : Marcel Dekker, 1996. 768 p.
24. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Novakov I.A., Kostjuk S.V. // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215. P. 1239.
25. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Новаков И.А. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 2. С. 146. [Kinet. Catal. 2015. V. 56. №. 2. P. 132].