

УДК 541.64:547.538.141

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ГРУППОВЫХ КОМПОНЕНТОВ
БИТУМА**

Буковски А., Мильчарска Т.

Исследовано ингибирующее влияние групповых компонентов разных типов нефтяных битумов на радикальную полимеризацию стирола. Получены зависимости конверсии мономера в присутствии фракций масел, смол и асфальтенов от температуры, времени реакции и концентрации инициатора. Показано, что ингибирующее действие групповых компонентов битумов на радикальную полимеризацию стирола обусловлено присутствием в них стабильных свободных радикалов и соединений серы.

Литературные данные [1–4] указывают на возможность проведения радикальной полимеризации в среде битумов с целью улучшения их потребительских свойств. Одновременно имеются доказательства, что в битумах присутствуют свободные радикалы, которым приписывается ингибирующее влияние на свободнорадикальные процессы [5–8]. В относительно узкой библиографии, посвященной проблемам химической модификации битумов мономерами, подавляющее большинство составляют патенты или экспериментально-технические работы, не заключающие в себе анализа влияния битумов на процессы, протекающие с участием свободных радикалов. Исследования, посвященные проблеме действия битумов, содержащих свободные радикалы, на радикальную полимеризацию имеют важное значение для создания теоретических и практических предпосылок химической модификации битумов с помощью мономеров. В данной работе исследована возможность проведения радикальной полимеризации мономера в присутствии групповых компонентов различных нефтяных битумов, а также рассмотрено влияние этих веществ на ход радикальной полимеризации.

Исследовали радикальную полимеризацию стирола в присутствии групповых компонентов двух разных нефтяных битумов. Стирол удобен тем, что хорошо растворим в битумах, легко полимеризуется по свободно-радикальному механизму и часто используется как модельное соединение для исследования кинетики и механизма радикальной полимеризации.

Стирол очищали от ингибитора промыванием водным раствором KOH и перегонали при пониженном давлении. Инициатор — перекись бензоила — очищали переосаждением метанолом из хлороформа. Использовали низкоплавкий дорожный битум Д-35 из ромашкинской нефти и высокоплавкий битум Филекс-110, полученный при переработке отечественной нефти Прикарпатья, применяемый в лакокрасочной промышленности. Фракции масел, смол и асфальтенов выделяли из битумов экстракционно-адсорбционным методом, отвечающим польскому стандарту BN-64/0538-02.

Радикальную полимеризацию в массе проводили в стеклянном реакторе, снабженном электрической мешалкой и обратным холодильником, в атмосфере азота. В качестве стандартных условий приняли весовое отношение стирол:битумное вещество 95:5, температуру 115°, время 90 мин, концентрацию инициатора 0,5 вес.% от мономера. Конверсию стирола определяли гравиметрически, осаждая продукт реакции метанолом, фильтруя и высушивая до постоянного веса при 30° и давлении

~0,1 атм. Молекулярную массу продуктов полимеризации определяли вискозиметрически (вискозиметр Уббелоде, бензол, 25°).

Содержание соединений серы в масляных фракциях нефтяных битумов определяли в аппарате Херман – Мориц согласно французскому стандарту NNM 07-025.

Исследования методом ЭПР проводили на радиоспектрометре, работающем в трехсантиметровом диапазоне (модуляция 100 кГц), при комнатной температуре. Количество свободных радикалов определяли сравнением со стандартными образцами 1,1-дифенил-2-пикрилогидразила.

На рис. 1 представлены зависимости конверсии стирола от содержания битумных масел в среде полимеризации (кривые 1', 1''). Видно, что с увеличением добавки этих компонентов конверсия постепенно уменьшается, достигая при содержании масел 12 вес.% значений порядка 5%. Полимеризация в этих условиях ступенчато тормозится. Действие масел

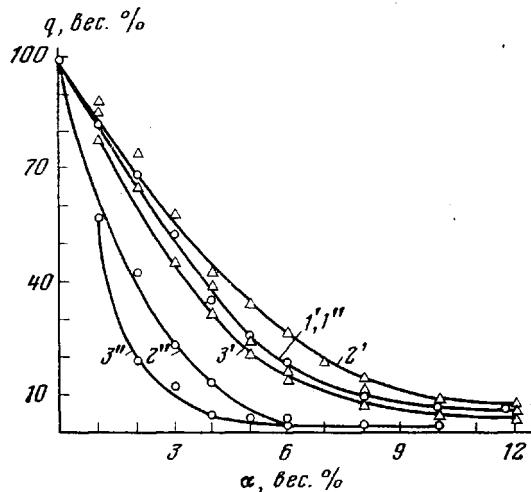


Рис. 1. Зависимость степени превращения стирола q от содержания в полимеризационной среде групповых компонентов битумов Д-35 ($1'-3'$) и Филекс-110 ($1''-3''$); 1', 1'' – масла; 2', 2'' – смолы и 3', 3'' – асфальтены

из разных битумов дает одинаковые эффекты. Результаты остальных опытов свидетельствуют о том, что характер влияния масел Д-35 на полимеризацию стирола несколько отличается от влияния масел Филекс-110. Так, увеличение времени полимеризации приводит к существенному росту конверсии стирола в присутствии масел битума Д-35, в то время как выход продуктов полимеризации, протекающей в присутствии масел Филекс-110 возрастает незначительно (рис. 2, кривые 1', 1''). Аналогичная картина наблюдается для зависимостей конверсии стирола в присутствии исследуемых видов битумных масел от температуры (рис. 2, б, кривые 1', 1'') и содержания инициатора (рис. 2, в, кривые 1', 1''). Таким образом, битумные масла оказывают ингибирующее действие на радикальную полимеризацию стирола, которое уменьшается при увеличении времени и температуры реакции, а также концентрации инициатора.

Исследования радикальной полимеризации стирола в присутствии смол, выделенных из битумов Д-35 и Филекс-110, проводили по той же схеме, что и для масел. На рис. 1 (кривые 2', 2'') представлены зависимости степени превращения стирола от содержания битумных смол в полимеризационной среде. Видно, что ингибирующее действие смолы битума Д-35 меньше, чем у смолы битума Филекс-110. С увеличением продолжительности реакции конверсия стирола в присутствии смол Д-35 возрастает заметно быстрее, чем в присутствии смол Филекс-110 (рис. 2, а, кривые 2', 2''). Аналогичные результаты дает повышение температуры реакции (рис. 2, б, кривые 2', 2''). С увеличением концентрации инициатора

наблюдаются, правда, большие приросты конверсии мономера в системе стирол — смола Филекс-110, чем в системе стирол — смола Д-35, но при любой концентрации инициатора конверсия в последней системе выше (рис. 2, в, кривые 2', 2''). Таким образом, можно констатировать, что смолы, выделенные из исследуемых образцов битумов, оказывают ингибирующее действие на радикальную полимеризацию стирола, причем смолы битума Филекс-110 являются более сильными ингибиторами, чем Д-35. Уменьшение ингибирующего действия смол при увеличении температуры, времени реакции и концентрации инициатора более ярко выражено у смол Д-35.

Исследования радикальной полимеризации стирола в присутствии асфальтенов, выделенных из битумов Д-35 и Филекс-110, проводили так

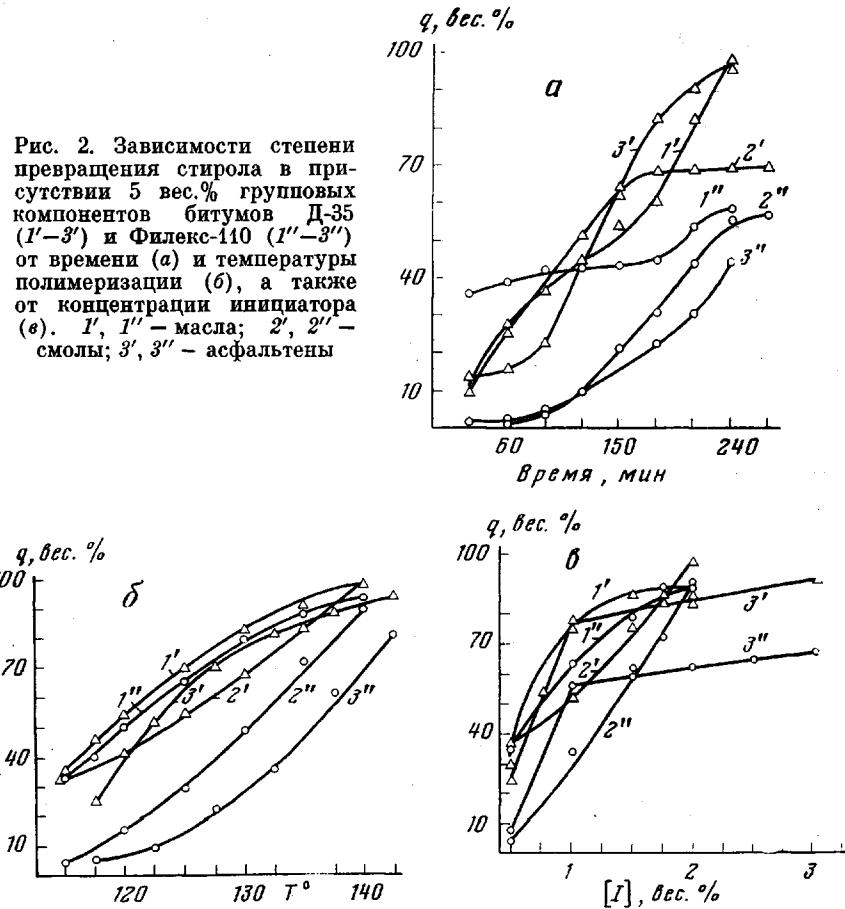


Рис. 2. Зависимости степени превращения стирола в присутствии 5 вес.% групповых компонентов битумов Д-35 (1'-3') и Филекс-110 (1''-3'') от времени (а) и температуры полимеризации (б), а также от концентрации инициатора (в). 1', 1'' — масла; 2', 2'' — смолы; 3', 3'' — асфальтены

же, как для масел и смол. Результаты исследования влияния содержания асфальтенов в полимеризационной среде на степень превращения стирола представлены на рис. 1 (кривые 3', 3''). Видно, что асфальтены, выделенные из битума Филекс-110, значительно сильнее тормозят полимеризацию, чем асфальтены битума Д-35. Из характера кривых 3', 3'' на рис. 2, а можно заключить, что увеличение времени реакции ведет к очень медленному исключению влияния асфальтенов Филекс-110. К аналогичным результатам приводит повышение температуры (рис. 2, б, кривые 3', 3'') и увеличение концентрации инициатора (рис. 2, в, кривые 3', 3''). Исключить ингибирующее действие асфальтенов битума Филекс-110 на радикальную полимеризацию стирола труднее, чем битума Д-35. Видно также, что асфальтеновые фракции являются более сильными ингибиторами, чем фракции масел и смол.

Для интерпретации результатов исследования радикальной полимеризации стирола в присутствии групповых компонентов битумов мы приняли, что наблюдаемый эффект ингибиции обусловлен присутствием свободных битумных радикалов. Такое допущение согласуется с литературными данными. Исследования ЭПР подтвердили присутствие этих радикалов как в смолах $1,0 \cdot 10^{16}$ (Д-35) и $3,4 \cdot 10^{16}$ свободных радикалов/г (Филекс-110), так и в асфальтенах $5,2 \cdot 10^{16}$ (Д-35) и $10,8 \cdot 10^{16}$ свободных радикалов/г (Филекс-110). Спектры ЭПР исследованных масел показывают, что в этих фракциях свободных радикалов нет. По-видимому, в этом случае ингибирующее действие обусловлено присутствием в битумных маслах серосодержащих соединений, которые являются эффективными ингибиторами радикальной полимеризации виниловых мономеров [9].

По данным элементного анализа, масла Д-35 содержат в 6 раз больше серы, чем масла Филекс-110, однако первые не являются более сильными

Таблица 1

Групповой состав соединений серы в маслах Д-35 и
Филекс-110

Вид сернистых соединений	Содержание серы, вес. %	
	в масле Д-35	в масле Филекс-110
Общая сера	1,68	0,26
Меркаптаны	0,02	0,01
Дисульфиды	0,09	0,005
Сульфиды	0,22	0,045
Остальные	1,34	0,20

ингибиторами. Поэтому мы проанализировали типы соединений серы, входящих в состав масляных фракций битумов. Известно [10], что в среднем каждая третья молекула масляной фракции содержит один атом серы. Известно также [11, 12], что стабильность соединений серы, присутствующих в битумах, различна, причем довольно непрочными считаются сульфидные соединения, которые подвергаются превращениям в меркаптаны или сероводород. Это позволяет предположить, что различающиеся по стабильности соединения серы по-разному действуют на радикальную полимеризацию стирола.

Групповой состав соединений серы в масляных фракциях исследованных битумов представлен в табл. 1. Видно, что масла Д-35 и Филекс-110 содержат разное количество меркаптанов, дисульфидов и сульфидов и одинаковое относительное количество неидентифицированных соединений серы. Принимая во внимание примерно одинаковую ингибирующую способность масел Д-35 и Филекс-110 можно отнести ингибирующий эффект на счет неидентифицированных соединений серы.

В табл. 2 представлены значения молекулярных масс продуктов полимеризации стирола, полученных в присутствии разных количеств битумных масел Д-35 и Филекс-110. Видно, что средняя молекулярная масса продуктов полимеризации увеличивается с ростом содержания масляных компонентов в полимеризационной смеси, причем эти изменения практически не зависят от природы масла. Вероятно, увеличение молекулярной массы обусловлено дезактивацией центров полимеризации. Данные табл. 2 подтверждают гипотезу о том, что ингибирующее действие битумных масел обусловлено присутствием серы.

Смолы битумов Д-35 и Филекс-110 содержат как серу, так и стабильные свободные радикалы, поэтому при интерпретации результатов, полученных в данном случае, учитывали возможность обоих механизмов ингибиции. Из исследования зависимости степени превращения стирола от содержания битумных смол в среде реакции следует, что полиме-

ризация подвергается более сильному ингибираванию в случае смол Филекс-110, которые содержат больше свободных радикалов и меньше серы, чем смолы битума Д-35. Это указывает на то, что ингибиравание полимеризации в основном обусловлено присутствием в смолах свободных радикалов. Методом ЭПР определена концентрация этих радикалов в продуктах полимеризации стирола в присутствии смол, которые были получены при разных температурах и различной продолжительности реакции. Относительные изменения концентрации свободных радикалов показаны на рис. 3. Постепенное исчезновение свободных радикалов в продуктах

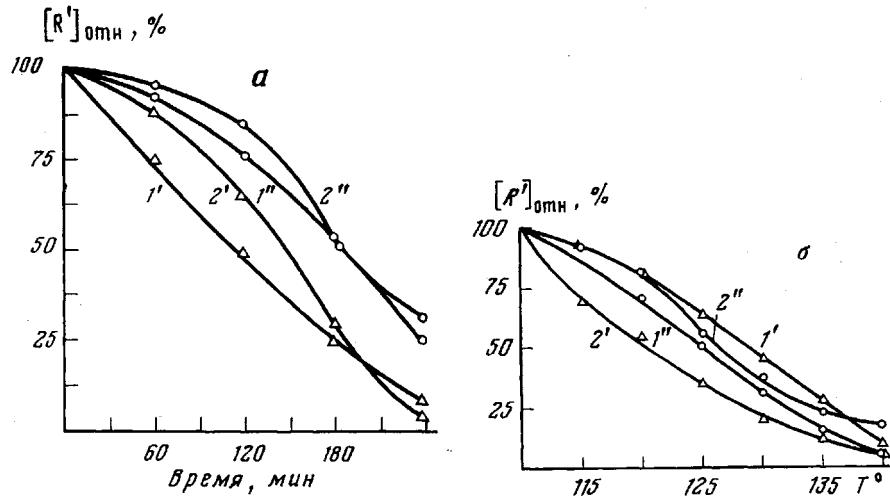


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации свободных радикалов в продуктах полимеризации стирола в присутствии компонентов битумов Д-35 (1', 2') и Филекс-110 (1'', 2'') от времени (а) и температуры реакции (б); 1', 1'' — смолы; 2', 2'' — асфальтены

полимеризации стирола с добавлением смол, наблюдаемое при увеличении времени и повышении температуры реакции, свидетельствует о том, что радикалы участвуют в процессе и подвергаются дезактивации. Следует поэтому считать, что именно свободные радикалы битумных смол обуславливают ингибирующее действие этих веществ на радикальную полимеризацию стирола. Это подтверждается результатами определения средней молекулярной массы продуктов полимеризации стирола в присутствии разных количеств смол битумов Д-35 и Филекс-110, приведенными в табл. 3. Молекулярная масса растет с увеличением добавленных смол. Наибольшей молекулярной массой обладают продукты полимеризации стирола, полученные в присутствии смол битума Филекс-110. По-видимому, большее количество радикалов смол Филекс-110 интенсивнее дезактивирует инициирующие радикалы и из-за значительного уменьшения количества активных центров полимеризации получаются продукты с большей молекулярной массой. Принимая во внимание, что в случае полимеризации стирола в присутствии масел рост средней молекулярной массы одинаков для обоих типов масел, разные молекулярные массы продуктов полимеризации стирола в присутствии смол Д-35 и Филекс-110 указывают на то, что при ингибиравании полимеризации битумными смолами преобладающую роль играют стабильные свободные радикалы.

В связи с приведенными выше результатами ход полимеризации стирола в присутствии асфальтенов можно анализировать исключительно в аспекте роли свободных битумных радикалов, так как известно, что среди трех основных групповых компонентов битумов самой большой концентрацией радикалов характеризуются асфальтеновые фракции. Вдвое боль-

шее количество свободных радикалов, приходящееся на единицу массы асфальтенов Филекс-110, вызывает более интенсивное ингибирование полимеризации стирола, чем в случае асфальтенов Д-35. Таким же образом можно объяснить значительные трудности в исключении ингибирующего действия асфальтенов Филекс-110.

С целью оценки устойчивости асфальтеновых свободных радикалов методом ЭПР определена их относительная концентрация в продуктах полимеризации стирола при разных температурах и длительности процесса (рис. 3). Видно, что свободные радикалы асфальтенов Филекс-110 отличаются большим временем жизни, чем радикалы асфальтенов Д-35.

Таблица 2

Средние молекулярные массы продуктов полимеризации стирола в присутствии различных количеств битумных масел

Количество битумного масла, введенного в полимеризационную среду (вес. % на стирол)	$\overline{M} \cdot 10^{-4}$ в присутствии битумных масел	
	Д-35	Филекс-110
0	9,55	9,55
5,0	9,83	9,76
10,0	9,55	9,93
15,0	10,00	10,50
20,0	10,72	10,91

Таблица 3

Средние молекулярные массы продуктов полимеризации стирола в присутствии различных количеств смол

Количество смол, введенных в полимеризационную среду (вес. % на стирол)	$\overline{M} \cdot 10^{-4}$ в присутствии битумных смол	
	Д-35	Филекс-110
0	9,55	9,55
1,0	10,21	11,28
3,0	10,85	12,83
6,0	11,48	13,51
10,0	11,55	—

Этот вывод также подтверждается в исследованиях изменения относительной концентрации стабильных радикалов в продуктах полимеризации стирола с добавкой асфальтенов в присутствии разных количеств инициатора и результатами определения молекулярных масс этих продуктов.

Таким образом можно заключить, что радикальная полимеризация стирола в присутствии групповых компонентов битума возможна, но эти компоненты ведут себя как ингибиторы полимеризации. Наиболее сильным ингибитором полимеризации являются асфальтеновые фракции битумов. Ингибирующее действие масляных компонентов обусловлено присутствием соединений серы, тогда как действие смол и асфальтенов — присутствием в них стабильных радикалов. Влияние битума на радикальную полимеризацию мономера обусловлено его химическим групповым составом, а также происхождением, в частности содержанием серы и свободных радикалов, а также их стабильностью. При использовании реакции радикальной полимеризации мономера для химической модификации битумов надо принимать во внимание эффект ингибирования, вызванный действием его отдельных групповых компонентов.

Институт химии филиала
Варшавского политехнического института,
Плоцк

Поступила в редакцию
28 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2545963, 1951.
2. Пат. США 3068764, 1962.
3. Пат. США 2888407, 1959.
4. Пат. США 3146118, 1964.
5. Пат. СССР 422715, 1974.
6. Пат. США 3786110, 1974.
7. М. Ф. Шостаковский, Т. А. Филимонова, В. М. Богоявленов, Пласт. массы, 1974, № 4, 23.
8. A. E. Leybourne, H. E. Schweyer, IEC Proc. Des. Develop., 1, 127, 1962.
9. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973.

10. H. S. Gutovsky, B. R. Ray, R. L. Rutledge, J. Phys. Chem., 28, 744, 1958.
11. J. C. Petersen, Fuel, 46, 295, 1968.
12. B. Źmudzińska-Zurek, Nafta, 1975, № 2, 80.
-

STUDY OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF GROUP COMPONENTS OF BITUMEN

Bukovski A., Mil'charska T.

S u m m a r y

The inhibitive effect of group components of various types of petroleum bitumens on the radical polymerization of styrene has been studied. The dependences of monomer conversion on the temperature, duration of the reaction and concentration of the initiator were obtained. It was shown that the inhibitive effect of the group components of bitumens on the radical polymerization of styrene is due to the presence of the stable free radicals and sulphur compounds.
