

聚砜型油品抗静电剂的合成及性能评价

张倩, 吕志凤, 李彩红, 战风涛, 陶远贤

(中国石油大学化学化工学院, 山东 青岛 266555)

摘要:以 α -烯烃、顺酐、 SO_2 为原料合成聚砜型油品抗静电剂,用红外光谱对聚砜的结构进行了表征,考察了聚砜相对分子质量与其抗静电性能之间的关系,并对聚砜型油品抗静电剂的作用机理进行了探讨。结果表明,聚砜添加的质量浓度为3 mg/L时,加氢柴油电导率由17 pS/m增至170 pS/m,放置6天可继续增至428 pS/m,并且连续储存25天电导率稳定,没有下降趋势;相对分子质量大的聚砜产品初期抗静电效果不如相对分子质量小的,但相对分子质量大的聚砜产品后期作用效果优于相对分子质量小的产品;顺酐-烯烃聚砜分子链上羧基与砜基之间的强相互作用导致其抗静电效果明显优于烯烃聚砜。

关键词:聚砜;抗静电剂;电导率;柴油

中图分类号:TE624.81

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0050-03

Synthesis and property evaluation of fuel anti-static additive poly(alkene sulfones)

ZHANG Qian, LV Zhi-feng, LI Cai-hong, ZHAN Feng-tao, TAO Yuan-xian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: A polysulfone is synthesized with α -alkene, maleic anhydride and sulfur dioxide as anti-static additive for fuel. The structure of polysulfone is characterized by IR. The relationship between molecular mass of polysulfone and its conductivity improving performance is studied, and the conductivity improving mechanism of polysulfone is discussed. The results show that when polysulfone's dosage is 3 mg/L, the conductivity of hydrotreated diesel fuel increases to 170 pS/m from 17 pS/m, and up to 428 pS/m after storing 6 days. The conductivity of hydrotreated diesel fuel containing polysulfone remains stable after storing 25 days without decreasing tendency. The polysulfone with low molecular mass shows better performance than polysulfone with high molecular mass in the early days of storage, but the polysulfone with high molecular mass shows better performance in the later period of storing time. The strong interaction between carbonyl group and sulfone group within the molecule of poly(olefin-maleic anhydride sulfones) results in its better performance than poly(olefin sulfones).

Key words: polysulfone; anti-static additive; conductivity; diesel fuel

汽油、柴油、煤油等燃油的主要成分是烃类化合物,均是电的不良导体,在储运过程中极易积聚电荷,发生静电灾害事故。由于近几年环境问题的不断出现,人们对燃油质量的要求也越来越高。燃油通过精制脱除其中极性较强的含硫、含氮等燃烧后对空气有害的物质后,使其导电性能更差^[1]。添加抗静电剂是最主要也是最方便经济的油品静电防护方法^[1-2]。目前我国油品抗静电剂的品种单一,在实用和理论方面存在很多不足^[3-4]。笔者以长链 α -烯烃、顺酐、 SO_2 为原料合成聚砜型油品抗静电剂,考察了产品相对分子质量与其抗静电性能之间的关系,探讨了聚砜型油品抗静电剂的作用机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

长链 α -烯烃、二氧化硫,均为工业级;顺酐、甲苯、过氧化苯甲酰,均为分析纯。Thermo Nicolet公

司Nexus型FT-IR分析仪;山东省鄄城永兴仪器厂XY1152型油料电导率仪。

1.2 烯烃聚砜的合成

将长链 α -烯烃、顺酐、溶剂按一定摩尔比加入耐压烧瓶中,通入 SO_2 ,加入引发剂,一定温度下密封反应12 h,打开瓶盖,放出未反应完的 SO_2 ,粗产物为微黄色黏稠液体。将粗产物置于50℃水浴中,于减压下除去溶剂及未反应的烯烃等,称重并计算粗产率。

1.3 反应产物的纯化及表征

使用以下2种纯化方式处理合成产品:①取部分除溶剂后的产品用50℃热水浸泡,直至水溶液显中性,将产物真空干燥,用于抗静电性能评价和特性黏度测定;②取部分粗产品溶于一定量的三氯甲烷中,加入一定量的无水乙醇,将析出的白色固体取出,真空干燥后进行红外分析。

收稿日期:2010-10-11

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(09CX04054A)

作者简介:张倩(1986-),女,硕士生;吕志凤(1968-),女,博士,副教授,主要从事有机化学教学及轻质油品添加剂的研发,通讯联系人,0532-86981572, luzf@upc.edu.cn。

1.4 抗静电性能评价

参照 GB/T 6539—1997《航空燃料与馏分燃料电导率测定法》,采用加氢柴油为测试油,于 25℃ 下用燃料电导率仪测定,以加入聚砜后柴油电导率的增加值 ΔK (计算公式如式 1) 的大小来评价产品的抗静电性能,并考察柴油电导率随存储时间的变化情况。

$$\Delta K = K - K_0 \quad (1)$$

式中 K 为加剂后柴油的电导率值 (pS/m); K_0 为空白柴油的电导率值 (pS/m)。

1.5 聚砜的分级及各级分特性黏度测定

用逐步沉淀分级法^[5]将合成的聚砜产品分级,再将各级分产品配成约 0.01 g/mL 的甲苯溶液,于 30℃ 下用乌式黏度计采用一点法测定各级分的相对黏度,并计算各级分的特性黏度。

2 结果及讨论

2.1 聚砜合成条件确定

2.1.1 溶剂种类对聚砜合成反应及产品性能的影响

烯烃与 SO_2 的反应为自由基聚合反应^[6],实施方法为溶液聚合。苯、甲苯、无水乙醇为溶剂对聚砜产率、特性黏度及抗静电效果的影响如表 1 所示(反应温度为 10~15℃)。

表 1 溶剂对产品收率、特性黏度及性能的影响

溶剂	产率/ %	[η]/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta K/\text{pS}\cdot\text{m}^{-1}$							
			0天	1天	2天	3天	4天	5天	6天	
苯	45.3	137.8	106	146	196	232	261	284	296	
甲苯	56.3	45.9	278	312	334	348	335	322	301	
无水乙醇	50.8	120.5	99	130	193	227	259	289	286	

由表 1 可见,甲苯为溶剂时,产率较高,特性黏度明显小于用苯、乙醇作溶剂时产品的特性黏度。由于特性黏度较小,相对分子质量较小,初期在油品中分散性好,与油品中的各类组分相互作用更快,故初期抗静电效果较好。随着储存时间的增加,特性黏度大的产品后期作用效果变好。

(上接第 49 页)

- [6] 李树安. 咪唑啉磺酸盐两性表面活性剂的合成[J]. 精细化工, 1990, 7(4): 75-78.
- [7] 史真. 柔软剂 SCM 的中间体合成研究[J]. 精细化工, 1992, 9(3): 17-18.
- [8] Chaoyang F, Jiashen Z. Corrosion fatigue behavior of carbon steel in

2.1.2 反应温度对聚砜合成反应及产品性能的影响

烯烃与 SO_2 的聚合反应一般在较低的温度下进行^[7],表 2 的结果表明,当反应温度为 0~5℃ 时,聚合反应产率可达 96.8%。储存初期,反应温度为 10~15℃ 及 20~25℃ 的产品由于特性黏度小,抗静电性能较好,但储存后期电导率增加缓慢,并且聚合产率较低。而反应温度为 0~5℃ 和 -10℃ 的产品随着储存时间的增加稳定上长,但 -10℃ 反应产率较低,故较适宜聚合反应温度为 0~5℃。

表 2 反应温度对产品收率、特性黏度及性能的影响

反应 温度/℃	产率/ %	[η]/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta K/\text{pS}\cdot\text{m}^{-1}$							
			0天	1天	2天	3天	4天	5天	6天	
-10	50.8	92.3	135	240	311	380	423	435	449	
0~5	96.8	95.7	153	214	269	337	376	395	411	
10~15	56.3	45.9	278	312	334	348	335	322	301	
20~25	63.1	76.8	218	251	273	282	278	270	265	

除上述因素外,引发剂用量、溶剂用量、聚合反应时间等也对聚砜产率及抗静电性能有一定影响。通过实验确定较适宜合成条件为:甲苯与烯烃的摩尔比为 0.5:1.0,引发剂与烯烃的摩尔比为 1:(20~25),反应温度为 0~5℃,反应时间为 12 h。

2.2 合成抗静电剂的红外光谱表征

将较适宜条件下合成的产品纯化后进行 IR 分析,结果表明,产品在 $1\,317\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,128\text{ cm}^{-1}$ 处具有明显的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的吸收峰,表明烯烃与二氧化硫发生了聚合; $1\,745\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,648\text{ cm}^{-1}$ 2 处大小相等的吸收峰是顺酐的 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,说明顺酐与烯烃发生了聚合。

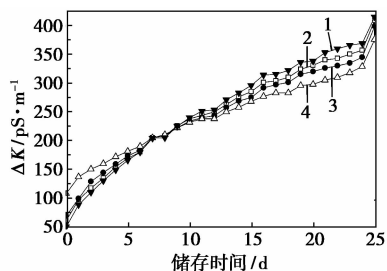
2.3 聚砜相对分子质量与其抗静电性能之间的关系

上述条件实验结果表明,产品分子质量大小对其抗静电性能影响较大。为了进一步证实这一点,将反应温度为 0℃、反应时间为 12 h 合成的产品用逐步沉淀法分成 4 级,相对分子质量由大到小依次为 1 级分、2 级分、3 级分和 4 级分,特性黏度值分别

drilling fluids[J]. Corrosion, 1998, 54(8): 651-656.

- [9] 刘瑞斌,陈慧玉,王慧龙,等. 烷基咪唑啉中间体合成的最佳反应条件的研究[J]. 渤海大学学报, 2004, 25(3): 213-216.
- [10] 叶美君. 聚酰胺树脂中胺值的测定[J]. 热固性树脂, 1999, 2(2): 51-53. ■

为 169.2、129.2、79.5 和 44.7 mL/g, 各级分的抗静电性能评价结果如图 1 所示。



1—1 级分;2—2 级分;3—3 级分;4—4 级分

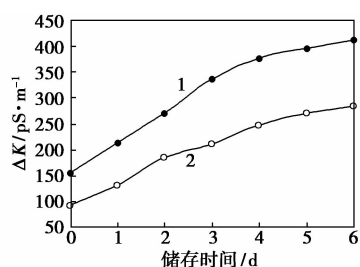
图 1 聚砜分子质量大小与抗静电性能的关系

由图 1 可见, 储存初期, 特性黏度越大的级分, 电导率改进效果越差, 储存至第 9 天时, 添加各级分柴油的电导率增加值基本达到一致, 继续延长储存时间, 特性黏度大的级分后期作用效果明显优于特性黏度小的级分。这是因为产品特性黏度越大, 其相对分子质量越大, 初期在油品中分散状态较差, 与油品中的组分作用较慢, 故初期作用效果稍差。添加各级分的柴油连续储存 25 天, 电导率平稳增长没有下降趋势。

2.4 聚砜型油品抗静电剂的作用机理探讨

2.4.1 顺酐-烯烃聚砜及烯烃聚砜性能的比较

为了探讨聚砜抗静电剂的作用机制, 将特性黏度相当 ($[\eta]$ 为 90 ~ 100 mL/g) 的顺酐-烯烃聚砜与烯烃聚砜的抗静电性能进行了比较, 结果如图 2 所示。



1—顺酐-烯烃聚砜;2—烯烃聚砜

图 2 顺酐-烯烃聚砜与烯烃聚砜抗静电性能的比较

由图 2 可见, 顺酐-烯烃聚砜的抗静电性能明显优于烯烃聚砜。主要是因为顺酐-烯烃聚砜中的 $O=S=O$ 官能团中电负性的氧与分子链上的一 $COOH$ 官能团中的氢形成氢键, 并进一步电离成羧基负离子 ($-COO^-$) 和砜基正离子 ($-SO_2H^+$), 发生电荷分离^[8], 从而使体系的电导率迅速增加。

2.4.2 烯烃与顺酐配比与产品抗静电性能之间的关系

不同比例烯烃与顺酐合成的聚合物 (聚合反应温度为 10 ~ 15℃) 抗静电性能的差别也可以说明上述机制。n(烯烃):n(顺酐) 分别为 10:1、5:1 和 1:1 的聚砜产品加到商品柴油中, 储存 6 天后的 Δk 值分别为 261、284、318 pS/m。这是因为当顺酐比例增大时, 相应产物中的一 $COOH$ 基团增多, 与 $O=S=O$ 基团相互作用产生更大量的正负离子, 抗静电性能更好。但当 n(烯烃):n(顺酐) 增大至 1:1 时, 聚合产率较低, 产品溶解性较差, 不适于作油品抗静电剂, 故一般采用 (10 ~ 5):1。

3 结语

(1) 以长链 α -烯烃、顺酐、二氧化硫为原料制备聚砜型油品抗静电剂, 甲苯为溶剂, 反应温度为 0 ~ 5℃, 反应时间为 12h, 产率可达 96.8%。

(2) 当聚砜添加的质量浓度为 3 mg/L 时, 加氢柴油电导率由 17 pS/m 增加至 170 pS/m, 储存 6 天可增至 428 pS/m; 储存 25 天, 柴油电导率没有下降趋势。

(3) 相对分子质量小的聚砜产品, 储存初期抗静电效果好; 而相对分子质量大的后期作用效果好。

(4) 顺酐-烯烃聚砜分子中羧基与砜基之间的强相互作用导致其抗静电效果明显优于烯烃聚砜。

参考文献

- [1] Mark W, David D, Shaun C. Anti-static lubricity additive ultra-low sulfur diesel fuels; US, 6793695 [P]. 2004-09-21.
- [2] Schield J A. Anti-static additive compositions for hydrocarbon fuels; US, 6391070 [P]. 2002-05-21.
- [3] 刘婕, 王猛, 张庆森, 等. 抗静电剂 T1502 对喷气燃料电导率的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(4): 51-54.
- [4] 邓文安, 李俊玲, 阙国和. 无灰型燃料抗静电剂的合成与性能评定 [J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(5): 44-48.
- [5] 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布 [M]. 1 版. 北京: 化学工业出版社, 1986: 411-415.
- [6] Narendra N D, Richard W D. Recognition of a new type of main chain liquid crystalline polymer; Poly (1-olefin sulfones) [J]. Macromolecules, 1993, 26(16): 4192-4195.
- [7] Chambers S A, Fawcett A H. Microstructure and dynamic behavior of terpolymers of SO_2 , but-1-ene, and but-2-ene [J]. Macromolecules, 1985, 18(9): 1710-1713.
- [8] Brian D, Janice H. The effects of contaminants on the behaviors of conductivity improvers in hydrocarbons [J]. Journal of Electrostatics, 1998, 45(1): 53-68. ■