

# 以石油沥青为单体合成 COPNA 树脂的研究

燕永利<sup>1</sup> 何力<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 西安石油学院化工系, 西安 710049)

**摘要:**从综合利用重质油出发,以石油沥青为单体,对苯二甲醇为交联剂,在浓硫酸或对甲苯磺酸催化下合成了缩合多环多核芳香烃树脂(COPNA 树脂)。考察了 COPNA 树脂的多种性能参数。结果表明,以沥青为单体合成的 COPNA 树脂的热稳定性较差,在氮气中的热起始降解温度为 420~430℃。

**关键词:**沥青; COPNA 树脂; 制备

中图分类号: TQ321.3

文献标识码: A

## Study on synthesis of condensed polynuclear aromatic resin from petroleum asphalt

YAN Yong-li<sup>1</sup>, HE Li<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Chemical Engineering, Xi'an Petroleum College, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** With a purpose of making comprehensive use of heavy residual oil, condensed polynuclear aromatic resin (COPNA) was prepared using petroleum asphalt as raw material and terephthalyl alcohol as cross-linking agent under the catalysis of concentrated sulfuric acid or *p*-toluenesulfonic acid. Various property parameters of COPNA resin were studied. Results show that the thermal stability of COPNA resin synthesized from asphalt is relatively poor and the initial decomposition temperature in nitrogen is 420–430℃.

**Key words:** asphalt; condensed polynuclear aromatic resin (COPNA); preparation

重质油及油浆的综合利用一直是炼化企业亟待解决的研究课题,并已列为“九五”科技攻关计划之中。但截止目前,还没有找到一个既有技术含量,又有明显经济效益和广泛应用前景的途径。COPNA 树脂以其优异的耐高温性能、自润滑性和与碳材料极好的亲和性等,很快引起产业界的注目,并积极组织开发。笔者试图从综合利用重质油出发,以石油沥青为单体,通过外加合适的交联剂、催化剂,开辟出一条制备 COPNA 树脂的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

对 COPNA 树脂的合成成分两步进行。

#### 1.1.1 B 阶段 COPNA 树脂的制备

分别称取一定量的沥青、交联剂和催化剂,加入 250 ml 三口烧瓶中或反应釜中在氮气保护下搅拌加热,氮气流量 40~100 ml/min,当达到一定黏度时,即生成 B 阶段树脂。能否生成 B 阶段 COPNA 树脂,以反应体系明显变稠,黏度增大,气泡停止析出时的反应程度为准。

#### 1.1.2 B 阶段 COPNA 树脂的精制

精制的目的是除去水及小分子物质,不仅对树脂结构和性能表征很重要,而且对固化反应的正常进行及产物的性能也有直接影响。本实验采用丙酮与无水乙醇(体积比为 1:1)混合溶剂,在索氏抽提器中连续抽提 24 h,然后在 78℃ 下真空干燥 6~8 h,取出后称重,计算收率。丙酮与无水乙醇能除去未反应的沥青中的惰性组分、水及小分子物质、剩余

交联剂和催化剂等。

### 1.1.3 C 阶段 COPNA 树脂的制备

制备 C 阶段 COPNA 树脂方法为:按一定比例称取 B 阶段 COPNA 树脂、交联剂和催化剂放入试管中,混合均匀,在氮气或空气条件下,在一定温度下,在管状电炉中加热一定时间,制得 C 阶段 COPNA 树脂。

### 1.1.4 C 阶段 COPNA 树脂的精制

用四氢呋喃作溶剂,在索氏抽提器中连续抽提 24 h,在 75℃ 下真空干燥 6 ~ 8 h,即得最终目的产物。

## 1.2 分析测试

原料分析中首先对广州某石化厂送来的石油副产物进行组成分析,具体分析操作规程以《石油化工分析方法汇编》中的“渣油中沥青质、饱和烃、芳烃及胶质含量的测定”为标准。

将少量树脂加入溶剂中观察其溶解性。精制后样品在氮气保护下,升温速度为 10℃/min,用 NET-ZSCH 型热重分析仪对其进行热稳定性测试。

## 2 结果及讨论

### 2.1 原料基本性质

石油副产物中饱和烃、芳烃、胶质和沥青质 4 个组分的质量分数分别为 17.37%、35.95%、45.40%、1.28%。

饱和份烃包括烷烃、环烷烃(单环、双环、三环、四环、五环、六环)、异构烷烃、双取代环烷烃。芳香份包括单环芳、双环芳、三环芳、非烃结构的其他芳香族化合物。胶质和沥青质的基本结构是以稠合的芳香环系为核心,周围连接有若干个环烷环、芳香环和环烷环上带有若干长度不一的正构和异构烷基侧链,分子中杂有各种含 S、N、O 的基团,有时还含有 Ni、V、Fe 等金属。

### 2.2 COPNA-B 树脂的合成

为了寻求最佳合成工艺条件,本实验采用正交实验设计,选用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 实验方案。每系列包含 3 个因子,即交联剂 B 与原料单体 A 的质量比、催化剂 C 占原料单体 A 与交联剂 B 之和的质量分数、反应温度,每因子取 3 个水平,以产率为衡量标准,结果见表 1、表 2。

随着反应时间增加,所有反应物黏度均明显增加。这说明沥青能够与对苯二甲醇反应得到 COPNA-B 树脂。从上述数据可以看出,以 PXG 为交联剂时,反应可在 120℃ 下进行。

表 1 沥青-对苯二甲醇(PXG)-浓硫酸系列合成

	$m_B:m_A$	$m_C:(m_A+m_B)/\%$	温度/℃	产率/%
P1	0.4	4	120	82.68
P2	0.4	6	150	90.51
P3	0.4	8	170	—
P4	0.5	4	150	92.47
P5	0.5	6	170	—
P6	0.5	8	120	85.61
P7	0.6	4	170	—
P8	0.6	6	120	93.51
P9	0.6	8	150	88.85

表 2 沥青-对苯二甲醇(PXG)-对甲苯磺酸系列合成

	$m_B:m_A$	$m_C:(m_A+m_B)/\%$	温度/℃	产率/%
P10	0.4	4	120	92.25
P11	0.4	6	150	93.84
P12	0.4	8	170	91.84
P13	0.5	4	150	94.36
P14	0.5	6	170	89.92
P15	0.5	8	120	94.50
P16	0.6	4	170	90.92
P17	0.6	6	120	95.42
P18	0.6	8	150	98.68

反应程度的控制至关重要,必须使反应在凝胶点之前终止。

反应温度对 B 阶段 COPNA 树脂的合成影响很大。温度高,反应剧烈而不易控制。由于反应要求在完全均一的体系中进行,即无浓度、温度梯度,所以搅拌就显得特别重要。特别是接近反应终点时,会因物系的高黏度使聚合反应热量的传递及除去反应产物中的挥发性物质(如水及未反应物等)变得困难。所以要调整氮气流率和改变搅拌速率,促进小分子物质的排除。

经过对上述正交实验数据分析,综合考虑生产周期、原料使用等方面的因素,笔者认为,以沥青为单体,对苯二甲醇为交联剂制备 COPNA 树脂时, $m_B/m_A = 0.6$ ,  $m_C/(m_A+m_B) = 8\%$ ,反应温度为 150℃,氮气流率为 40 ~ 80 ml/min。

### 2.3 COPNA-C 树脂的合成

同样采用正交实验设计,选用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>),按反应气氛分两个系列,即氮气气氛和空气气氛,每个系列包含 4 个因子,即反应温度、时间、交联剂量和催化剂量,每个因子取 3 水平,以凝胶含量为评价标准,实

验结果分别如表 3、表 4。

表 3 氮气条件下固化正交实验表

	温度/℃	时间/h	质量分数/%		
			交联剂	催化剂	凝胶
P18A10	120;200	6;0.75	0	0	74.39
P18A11	120;200	12;1.0	10	2(PTS)	79.74
P18A12	120;200	20;3.0	30	2(CSA)	85.57
P18A13	150;300	6;0.75	10	2(CSA)	84.13
P18A14	150;300	12;1.0	30	0	78.53
P18A15	150;300	20;3.0	0	2(PTS)	81.77
P18A16	180;350	6;0.75	30	2(PTS)	86.57
P18A17	180;350	12;1.0	10	2(CSA)	80.59
P18A18	180;350	20;3.0	0	0	76.83

表 4 空气条件下固化正交实验表

	温度/℃	时间/h	质量分数/%		
			交联剂	催化剂	凝胶
KP15A16	180;350	6;0.75	30	2(PTS)	85.92

从上述数据可知,如果在交联时不添加交联剂和催化剂而直接进行交联,则效果皆不佳。而如果添加质量分数为 20%~30% 合适的交联剂,以对甲苯磺酸和浓硫酸为催化剂的 COPNA-B 树脂可以较有效地进行交联。

从交联时间和交联温度看,反应时间不宜过长。温度对交联影响有极值点;从添加交联剂的用量看,添加的量越大,交联效果越好。

因为 B 阶段树脂没有经过固化处理,其中含有大量非芳香性结构,在脱氢反应的同时必然脱除芳香性小的小分子,所以在较低温度下发生第一次明显失重。因此固化过程采用两段法较好,其优点是过程进行平稳,低分子物质有足够时间挥发或生成大分子,得到的产物耐高温性能好。

固化温度不宜太高,控制后缩聚反应应缓慢进行,否则会因反应速度太快,排气剧烈,在制品中生成气孔和裂纹而影响其力学性能。

综合上述分析,可以得出 C 阶段 COPNA 树脂合成的最佳工艺条件为:在氮气或空气条件下,反应温度为 180 或 350℃,反应时间为 6 或 0.75 h,交联剂质量分数为 30%,催化剂质量分数为 2%。

#### 2.4 溶解性能

所得到的 COPNA-B 树脂在四氢呋喃中有很好的溶解性,在无水乙醇中完全不溶。与以前以纯稠环芳烃为单体合成产物不同,以沥青为单体的树脂

能很好地溶于甲苯,在丙酮及环己烷中也有一定的溶解性,这是因为沥青中含有较多的不能参加反应的“惰性”组分,而这些组分在甲苯、丙酮及环己烷中具有一定的溶解性。C 阶段 COPNA 树脂不溶于乙醇、丙酮、环己烷、甲苯和四氢呋喃等有机溶剂。

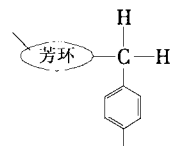
#### 2.5 耐热性能

这些样品的热降解起始温度均在 420~430℃ 之间,热稳定性低于以纯物系为单体合成 COPNA 树脂。目前,以纯物系为单体合成的 COPNA 树脂的热降解起始温度基本上在 500℃ 左右。这是因为沥青不像纯芳烃化合物如萘、蒽等,里面会有些不易与交联剂反应的物质,如杂环化合物,这些物质的存在形成一定的空间障碍,使得交联剂与芳香族化合物不易交联,树脂的转化率较低,交联程度低,交联后树脂中仍含有一定量未参加反应的“惰性”组分,这些组分随着温度升高而不断挥发。可知不同的合成配方、催化剂、添加剂及用量对耐热性有着一定程度的影响。

反应温度和时间对热稳定性也有显著影响。热固性聚合物的热物理性能参数与加工过程有关,在逐步固化这样一个动态过程中,热固性聚合物的热物理参数随温度和反应程度发生连续变化。固化过程中不同的反应气氛对 COPNA 树脂的热稳定性影响甚微。树脂中的杂原子对炭化产物也有影响,其具体影响有待进一步研究。

#### 2.6 红外光谱分析

从 PXG 系 B 阶段 COPNA 树脂的分析结果得知,3 250~3 750  $\text{cm}^{-1}$  O—H 伸缩振动吸收峰减弱,C—H 伸缩振动峰减弱,1 005  $\text{cm}^{-1}$  C—O 伸缩振动峰几乎消失,出现极强的 1 640  $\text{cm}^{-1}$  峰,表明沥青与对苯二甲醇发生了反应,推测其结构式如下:



随着反应时间的延长,2 800~2 900  $\text{cm}^{-1}$  两强峰逐渐减弱,表征氢键作用存在性的 3 200~3 450  $\text{cm}^{-1}$  宽带峰也逐渐减弱,1 620  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰产生紫移(1 640  $\text{cm}^{-1}$ )并逐渐增强,表明芳环伸缩振动逐渐增强;1 400  $\text{cm}^{-1}$  和 1 005  $\text{cm}^{-1}$  各峰不断减小,而在 1 080  $\text{cm}^{-1}$  处有新峰出现,根据各峰峰型和位置可以推定,1 080  $\text{cm}^{-1}$  新峰对应的则是醚键 C—O—C 的振动吸收。这些表明醇羟基随反应的进行而逐渐

(下转第 35 页)

装置进行技术改造。采用络合萃取处理方法开展实验研究工作,分离有机酸稀溶液以及在醋酸生产工艺中实现废物最小排放达到清洁生产。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

实验所用溶质为醋酸(分析纯)。萃取剂为7301(三正辛胺),助溶剂为正辛醇和异辛醇,稀释剂为煤油。

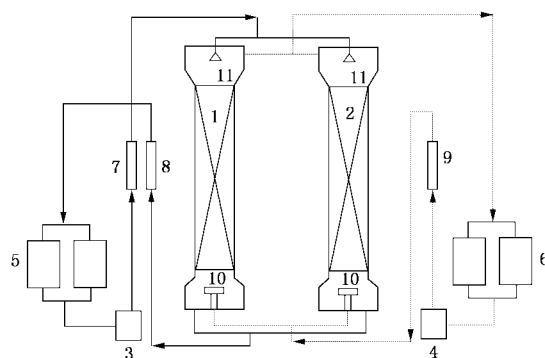
### 1.2 萃取平衡实验

取不同初始浓度的醋酸放入100 ml磨口三角瓶中,按1:1相比加入相同体积的萃取剂,置于空气振荡器中,在25℃,转速为 $(180 \pm 5)$  r/min的条件下振荡混合30 min,然后转入100 ml的锥形分液漏斗中静置15 min,进行分相。水相采用漏斗过滤,以消除分析时有机相的干扰。测水相平衡pH,水相中的酸浓度采用酚酞作指示剂用NaOH滴定,有机相中酸的浓度由物料衡算求得。

### 1.3 填料萃取塔操作实验

实验在 $\Phi 100$  mm填料萃取塔中进行。塔体材料为硬质玻璃,塔内装填驼峰筛板规整不锈钢填料,

填料层有效高度1 m,设备流程见图1。连续相(油相)和分散相(水相)的进出口连接管道都是不锈钢管,分散相在塔顶进入塔顶之前先经一分布器进行预分布,水相分布器是一个玻璃质的莲蓬头,可使水相入口处的流场较均匀,液滴有良好的分布。塔底的油相分布器的孔数和大小分别为44和 $\Phi 2$  mm,以便使油喷口有合适的流速。实验体系为7301(三正辛胺)-煤油-异辛醇/醋酸/水体系。



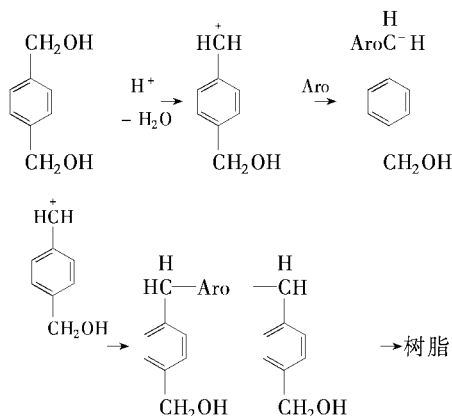
1—1号塔;2—2号塔;3—水相泵;4—有机相泵;5—水相储槽;  
6—有机相储槽;7—水相进口流量计;8—水相出口流量计;  
9—有机相进口流量计;10—有机相分布器;11—水相分布器

图1 实验装置及流程示意图

(上接第33页)

减少,  $1080\text{ cm}^{-1}$ 峰出现后又消失,表明PXG在反应中有两个去向:一是与芳香烃单体共缩聚生成亚甲基( $-\text{CH}_2-$ ),二是自缩聚生成醚键,由于在有氢质子存在条件下,生成醚键的反应是可逆的,因此,随反应的进行醚类逐渐减少,最终变为缩合多环芳香结构。正是因为以上的反应过程中有醚键存在,改善了分子结构的柔顺性,所以PXG系COPNA树脂具有良好的加工性能。

因此可以认为其反应机理为:



在此反应中对苯二甲醇在酸催化下产生碳正离子,与多环芳烃发生亲电取代反应。

## 3 结论

(1)石油沥青可直接用来同交联剂对苯二甲醇在催化剂浓硫酸等参与下合成COPNA树脂。

(2)B阶段COPNA树脂的合成机理是,在酸催化下多环芳烃与连接剂发生亲电取代反应。

(3)C阶段COPNA树脂在氮气保护下,可耐热430℃左右,但其热稳定性与以纯物系为单体的COPNA树脂相比较,还有一定差距,有关这方面的问题还有待进一步研究。

## 参考文献

- [1] 阮湘泉,等. 缩合多核芳烃树脂固化机理[J]. 天津大学学报, 1997, 30(2): 217~222
- [2] 魏兴海,等. 以煤焦油研制耐热性沥青树脂[C]. 第四届国际新型炭材料学术研讨会, 张家界, 1999. 632~637
- [3] 印杰,张斌. 以沥青为单体的缩合多核芳烃树脂的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 27
- [4] 王强,等. 固化反应程度对热固性聚合物热物理性能的影响[J]. 高分子科学与工程, 2000, 16(4): 65~68