

ГИДРИРОВАНИЕ ИНДЕН-КУМАРОНОВОЙ СМОЛЫ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИВАХ

© С. О. Ильин¹, Н. Н. Петрухина^{1*}, А. В. Костюк¹, Э. Г. Джабаров²,
М. П. Филатова¹, С. В. Антонов¹, А. Л. Максимов^{1,3}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

² Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3

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

Поступила в Редакцию 20 марта 2019 г.

После доработки 26 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Исследован процесс гидрирования инден-кумароновой смолы на промышленных палладиевых катализаторах, в том числе корочковых. Оптимизированы параметры процесса с точки зрения максимального гидрирования ароматических фрагментов и минимизации реакций термодеструкции макромолекул. Показано, что оптимальными условиями являются температура 230°C, давление 3 МПа, содержание смолы в растворителе 10–25 мас%. В результате сравнительного анализа активности ряда катализаторов выявлено, что наибольшей активностью отличается палладий на активированном угле. Рассмотрено применение инден-кумароновой смолы в качестве компонента полимерных клеев-расплавов и чувствительных к давлению адгезивов, обеспечивающего им клейкость. Проведено сопоставление реологии исходных смол и адгезивов на их основе, фазового состояния композиций и их липкости. Продемонстрировано преимущество использования гидрированной смолы для получения полимерных клеев и адгезивов на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол.

Ключевые слова: инден-кумароновая смола; гидрирование; чувствительный к давлению адгезив; полимерный клей, палладий, активированный уголь, катализатор

DOI: 10.1134/S0044461819080139

Инден-кумароновые смолы (ИКС) получают полимеризацией отходов коксохимической промышленности — легкого масла, содержащего стиролы, винилтолуолы, дициклопентадиен, кумароны, индены [1]. Указанные смолы применяют в качестве мягчителей резиновых смесей [2, 3], компонентов адгезивов и клеевых композиций, изоляционных материалов [1] и модификаторов битумных вяжущих [5]. От нефтеполимерных смол (НПС), получаемых из жидких продуктов пиролиза, ИКС отличаются наличием кумароновых кислородсодержащих фрагментов в молекулах и высоким содержанием инденовых фрагментов, что обуславливает темный цвет (>800 мг

I₂/100 мл по иодометрической шкале) и меньшую термическую и окислительную стабильность. При хранении ИКС на воздухе происходит их потемнение с ухудшением эксплуатационных показателей [1], что связано с взаимодействием инденовых фрагментов с кислородом воздуха с образованием фульвенов, являющихся хромофорами [6].

Несмотря на склонность к окислению и изменению эксплуатационных характеристик, ИКС выгодно отличаются от НПС меньшей стоимостью. Поэтому рассматривают различные варианты улучшения их эксплуатационных свойств — сополимеризацию со стиролом и циклопентадиеном, бутенами, вве-

дение антиокислительных добавок [1]. Одним из вариантов модифицирования ИКС является гидрирование [7–12]. В процессе гидрирования насыщаются ароматические и олефиновые фрагменты смолы, нарушается сопряжение циклопентадиеновых и ароматических фрагментов [13], подвергаются деструкции кислородсодержащие группы. Это способствует осветлению ИКС, повышению стабильности цвета при хранении на воздухе и воздействию УФ-излучения; также повышается растворимость в органических растворителях, улучшается совместимость с полимерами, химическая стойкость к растворам кислот, щелочей, спиртам [8, 14].

В качестве катализаторов гидрирования предлагались никель Ренея [7, 9, 11], медь-хромовые катализаторы [15, 16], оксид меди [17], никель на кизельгуре или оксиде алюминия [7]. ИКС в отличие от НПС содержат серу и кислород, поэтому отмечается [7, 10] необходимость предварительной адсорбционной очистки раствора смолы во избежание дезактивации никелевых катализаторов.

Для процессов гидрирования всех высокомолекулярных соединений характерны ограничения диффузии макромолекул в поры катализатора, из-за чего часто используют широкопористые носители [18, 19], а также непористые подложки, например углеродные нанотрубки [20]. При этом гидрирование должно вестись при возможно меньшей температуре во избежание термодеструкции полимера.

В связи с вышеизложенным перспективными представляются палладиевые катализаторы, активные уже при 180–200°C, в отличие от никелевых и сульфидных, работающих при большей температуре. При этом необходима оптимизация поровой структуры носителя и немаловажно отсутствие его кислотности во избежание реакций крекинга. Могут представлять интерес корочковые катализаторы, у которых активный компонент распределен по поверхности гранулы, что может упростить диффузию макромолекул к активным центрам.

В настоящей работе рассматриваются закономерности процесса гидрирования ИКС на ряде промышленных палладиевых катализаторов, а также преимущества использования гидрированной ИКС в качестве компонента полимерного адгезива, улучшающего его липкость.

Экспериментальная часть

Использовали инден-кумароновую смолу производства ООО ПКФ «Акрил» со следующими характеристиками: средневесовая молекулярная масса

$M_w = 1410$, среднечисленная $M_n = 450$, z-средняя $M_z = 3920$, цвет по иодометрической шкале 800 мг $I_2/100$ мл, содержание по спектру ЯМР 1H ароматических протонов 29.5%, олефиновых — 0.97%.

Исследовали промышленные катализаторы гидрирования производства ЗАО «Редкинский катализаторный завод» следующих марок: РК-400 (2% Pd/C), РК-402 (0.12% Pd, 3.8% Ni, 4.3% Cr/ Al_2O_3), РК-404 (1.8–2.0% Pd/ Al_2O_3 , корочковый), РК-406 (0.5% Pd/ Al_2O_3), РК-415 (1.5% Pd/ Al_2O_3 , корочковый), РК-409 (0.5% Pd/ Al_2O_3 , сульфидированный).

Каталитические эксперименты проводили в стальном автоклаве емкостью 100 мл при интенсивном перемешивании. Варьировали температуру и давление. Содержание ИКС в растворителе — циклогексане составляло 30 мас%, если не указано иное. Расход катализатора — 2% активного металла (палладия или никеля в случае РК-402) на ИКС. Длительность всех экспериментов составляла 7 ч. Катализатор отделяли от раствора продукта центрифугированием, циклогексан отгоняли в роторном испарителе при остаточном давлении 30 мм рт. ст. и температуре не выше 70°C.

Модельные адгезионные композиции состояли из трех компонентов — базового полимера, смолы, обеспечивающей системе клейкость, и минерального масла для пластификации полимера и снижения вязкости его расплава. Смеси включали: 20 мас% триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол Vector® 4411A (Dexco, США) с долей стирола 44 мас%, 20 мас% рафинированного нефтяного масла Equilon Shellflex® 371 (с температурой стеклования –64°C) и 60 мас% исходной или гидрированной ИКС. Смешение компонентов осуществляли при 150°C на магнитной мешалке в течение не менее 3 ч.

Цвет ИКС определяли согласно ГОСТ 19266–79 по иодометрической шкале. Для анализа готовили 50%-ные растворы ИКС в уайт-спирите. Степень гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов вычисляли по формулам [21]

$$\eta_{ol} = 1 - \frac{S_{ol}^{prod}}{S_{ol}^{feed}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\eta_{ar} = 1 - \frac{S_{ar}^{prod}}{S_{ar}^{feed}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где η_{ol} , η_{ar} — степень гидрирования соответственно олефиновых и ароматических фрагментов (%); S_x^{prod} , S_x^{feed} — интегральная интенсивность сигнала в соответствующей области для продукта и сырья. Область олефиновых протонов соответствует 4.0–6.5 ppm, ароматических — 6.5–8.0 ppm, алифатических — 1.0–4.0 ppm.

Молекулярно-массовое распределение и среднюю ММ образцов определяли методом гелипроникающей хроматографии на хроматографе Agilent PL-GPC 220, снабженном колонкой Styrogel HR 5E, в качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока 1 мл·мин⁻¹. По данным M_w , M_n , M_z вычисляли коэффициенты полидисперсности как отношения M_z/M_w , M_w/M_n .

Изучение реологии исходной и гидрированной смол проводили на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США) с использованием измерительного узла конус–плоскость (диаметр плоскости 25 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 2°) в следующих режимах: 1) исследование линейной вязкоупругости образцов при 120°C и амплитуде относительной деформации 0.1%, 2) измерение кривых течения при 120 и 200°C посредством ступенчатого повышения скорости сдвига, 3) получение температурных зависимостей модулей упругости и потерь при угловой частоте 6.28 с⁻¹, амплитуде относительной деформации 0.1% и скорости нагрева 10 град·мин⁻¹. Для адгезионных композиций получали кривую течения при 120°C, частотные зависимости линейных модулей упругости и потерь — при 60 и 80°C, температурные зависимости модулей — при угловой частоте 6.28 с⁻¹. Относительная погрешность измерения реологических характеристик не превышала 5%.

Измерение прочности адгезионных соединений исследуемых композиций со стальной поверхностью проводили на анализаторе текстуры Stable Micro Systems TA.XTplus. Испытания выполняли при трех температурах: 25, 60 и 80°C. В первом случае образец адгезива на стальной подложке нагревали до 80°C, приводили в контакт со стальным штоком диаметром 10 мм, выдерживали в течение 1 мин под нагруз-

кой, соответствующей давлению 690 кПа, и затем охлаждали до 25°C без снятия нагрузки. Толщина слоя адгезива между штоком и подложкой составляла 170–190 мкм. После охлаждения шток отрывали со скоростью 0.1 мм·с⁻¹. Испытания при 60 и 80°C проводили с той же скоростью поднятия штока, но при постоянной температуре и перед тестом прилагали к образцу давление 140 кПа в течение 30 с. Каждое испытание проводили не менее 3 раз.

Обсуждение результатов

Оптимизация температуры реакции. Зависимость степени гидрирования от температуры исследовали в интервале 170–270°C (табл. 1). Во всем интервале наблюдается исчерпывающее гидрирование олефиновых фрагментов. Степень гидрирования ароматических фрагментов имеет максимум при 230°C. Дальнейшее повышение температуры связано с термодинамическими ограничениями, в области же меньших температур невысока активность катализатора. Таким образом, температуру 230°C можно считать оптимальной для данного типа катализаторов.

Средняя молекулярная масса продукта в исследуемом интервале температур почти не снижается, что говорит об отсутствии реакций термодеструкции макромолекул. Некоторое увеличение средней молекулярной массы при температурах 170–230°C может быть обусловлено протеканием процесса сшивки макромолекул ИКС, т. е. полимеризации еще до протекания гидрирования двойных связей. При 250°C начинают протекать реакции деструкции, о чем свидетельствует небольшое снижение средней молекулярной массы.

Таблица 1

Зависимость степени гидрирования и средней молекулярной массы инден-кумароновой смолы от температуры реакции гидрирования (катализатор РК-400, 3 МПа)

$T, ^\circ\text{C}$	Степень гидрирования фрагментов, %		Цвет, мг $I_2/100$ мл	Средняя молекулярная масса, г·моль ⁻¹		
	ароматических	олефиновых		M_w	M_z	M_n
170	27.7	100.0	800	1660	4938	489
190	38.1	100.0	800	1837	6236	484
210	39.5	100.0	800	1713	5495	466
230	54.2	100.0	800	1675	5130	493
250	50.0	100.0	800	1399	4226	425
270	41.9	100.0	800	1402	3876	470

Таблица 2

Зависимость степени гидрирования и средней молекулярной массы инден-кумароновой смолы от давления реакции гидрирования (катализатор РК-400, 230°C)

Давление, МПа	Степень гидрирования фрагментов, %		Цвет, мг I ₂ /100 мл	Средняя молекулярная масса, г·моль ⁻¹		
	ароматических	олефиновых		M _w	M _z	M _n
1	36.9	100.0	800	492	1039	230
2	52.4	100.0	800	1039	2553	416
3	54.2	100.0	800	1675	5130	493
4	56.1	100.0	800	1220	2994	482
5	57.0	100.0	800	1209	2926	471
6	58.2	100.0	800	1491	4729	445

Оптимизация давления реакции. Влияние давления на протекание реакций гидрирования и деструкции изучали в интервале 1–6 МПа (табл. 2). Как видно, степень гидрирования ароматических фрагментов непрерывно увеличивается с давлением, причем повышение давления выше 3 МПа не способствует существенному увеличению степени гидрирования. Гидрирование олефиновых фрагментов во всем интервале исчерпывающее. Даже при давлении 2 МПа достигается высокая степень гидрирования ароматических фрагментов — 52.4%.

Средняя молекулярная масса продуктов, полученных при давлении выше 2 МПа, приблизительно соответствует средней молекулярной массе сырья. Уменьшение средней молекулярной массы при низком давлении можно объяснить нахождением растворителя — циклогексана в паровой фазе. В расплаве молекулы ИКС испытывают диффузионные затруднения доступа к активным центрам катализатора, реакции гидрирования протекают в малой степени, и имеет место деструкция макромолекул. При высоком давлении возможна интенсификация реакций гидрокрекинга, что весьма характерно для процессов деполимеризации полимеров [22–24].

Оптимизация концентрации ИКС в растворителе. Влияние концентрации ИКС в циклогексане изучали в интервале 10–60 мас%. Дополнительно проводили эксперименты без растворителя (в расплаве смолы). Влияние концентрации раствора на протекание реакции гидрирования неоднозначно и определяется отношением λ диаметра клубка полимера в конкретном растворе к диаметру пор [25]. С одной стороны, в растворах низкой концентрации полимерные клубки разворачиваются, упрощаются конформационные превращения и улучшается

доступность цепей. С другой — сообщается [26] о меньшей степени гидрирования каучука в «хорошем» растворителе вследствие распрямления полимерных цепей, что позволяет им проникать в поры, но при этом гидрируется лишь малая часть полимерной цепи, проникшая в пору. В то же время компактный клубок проникает в пору полностью.

Как видно из данных табл. 3, степень гидрирования олефиновых фрагментов составляет 100% во всем исследованном интервале. Степень гидрирования ароматических фрагментов снижается с концентрацией раствора и достигает минимума в распла-

Таблица 3

Зависимость степени гидрирования от концентрации раствора инден-кумароновой смолы (катализатор РК-400, 230°C, 3 МПа)

Концентрация раствора ИКС, мас%	Степень гидрирования фрагментов, %	
	ароматических	олефиновых
10	74.1	100.0
15	73.5	100.0
17	71.4	100.0
20	69.8	100.0
25	69.5	100.0
30	54.2	100.0
50	48.3	100.0
57	31.7	100.0
100	21.6	100.0

Таблица 4

Активность катализаторов в процессе гидрирования инден-кумароновой смолы (температура 230°C, давление 3 МПа)

Катализатор	Степень гидрирования фрагментов, %		Цвет, мг I ₂ /100 мл
	ароматических	олефиновых	
РК-400	54.2	100.0	800
РК-402	17.0	100.0	800
РК-404	6.5	100.0	800
РК-406	5.4	100.0	800
РК-409	18.0	100.0	800
РК-415	26.8	100.0	800

ве. Снижение степени гидрирования с увеличением концентрации раствора связано с увеличением его вязкости и усилением диффузионных ограничений.

Оптимизация типа катализатора. Активность промышленных катализаторов исследовали при одинаковом расходе активного компонента (палладия или никеля в случае РК-402) на ИКС (табл. 4). Все катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования двойных связей, однако активность в реакциях гидрирования ароматических колец существенно различается. Наиболее активен катализатор Pd/C (РК-400). Относительно высокую ак-

тивность проявляет корочковый катализатор РК-415. Палладиевый катализатор в сульфидной форме РК-409 при температуре эксперимента малоактивен в процессе гидрирования ароматических колец, что ожидаемо для сульфида палладия. Никелевый катализатор РК-402 малоактивен в реакциях гидрирования ароматических колец, что очевидно. Также малоактивны палладиевые катализаторы РК-404, РК-406, что может быть обусловлено невысокой дисперсностью (агломерацией) частиц палладия на поверхности носителя.

Реологические характеристики гидрированной инден-кумароновой смолы. Образцы инден-кумароновых смол в текучем состоянии (при 120°C) проявляют вязкоупругость (рис. 1). В области высоких частот модули упругости и потерь смол возрастают с повышением частоты, что обусловлено их механическим стеклованием. Однако в области низких частот вместо монотонного спада с понижением частоты оба модуля принимают постоянные значения. По всей видимости, вязкоупругость смол вызвана не только близостью температуры испытания к их температуре стеклования, но и наличием в них некоторой пространственной структуры. Например, схожий вид частотных зависимостей модулей можно наблюдать у расплавов наполненных полимеров [27, 28] и их структурированных растворов [29], для которых суммарный упругий отклик определяется наложением упругости, вызванной макромолекулярными зацеплениями, и упругости пространственной структуры коллоидной или супрамолекулярной природы.

Для обеих смол в рассмотренном диапазоне угловой частоты модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о незначительном вкладе

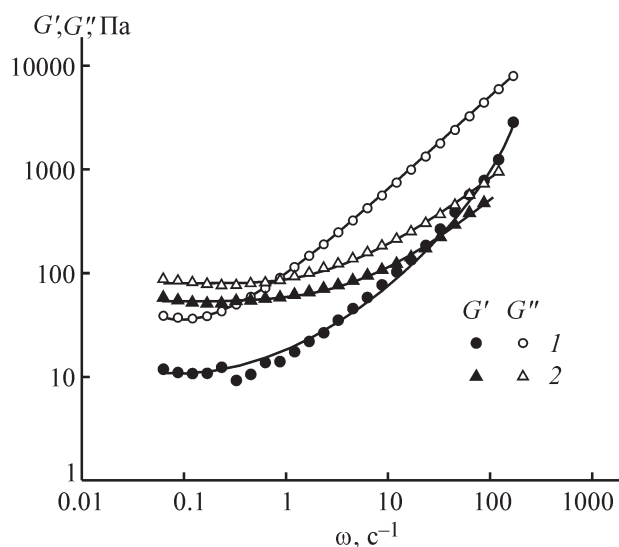


Рис. 1. Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' при 120°C инден-кумароновой смолы до (1) и после гидрирования (2).

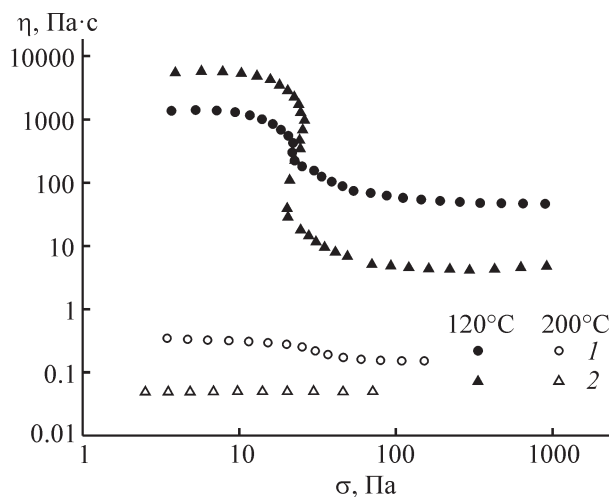


Рис. 2. Кривые течения инден-кумароновой смолы до (1) и после гидрирования (2).

аномального структурообразования (вызывающего твердообразное поведение [29]) образцов в итоговую вязкоупругость и доминирование механического стеклования в определении их реологии. По сравнению с исходным образцом гидрированная смола демонстрирует большие значения обоих модулей при низких частотах и меньшую разницу между ними, что указывает на усиление структурирования инден-кумароновой смолы в результате ее гидрирования.

Образцы ИКС демонстрируют неньютоновское поведение: на кривых течения, полученных при 120°C (рис. 2), можно выделить две области постоянной вязкости — при низких и высоких напряжениях сдвига — и область ее скачкообразного снижения. Течение при низких напряжениях осуществляется без изменения структуры образцов, при этом образец гидрированной смолы имеет большую вязкость. По всей видимости, смолы представляют собой смеси ограниченно совместимых полимеров, и гидрирование повышает долю фракции, нерастворимой в непрерывной фазе. При напряжении 20–25 Па происходит снижение вязкости обоих образцов, что может быть вызвано разрушением коагуляционных контактов между элементами дисперсной фазы [31] или их вытягиванием и ориентацией в потоке [32]. Поскольку вязкость образцов с разрушенной высокими напряжениями структурой определяется вязкостью дисперсионной среды, гидрирование смолы снижает вязкость, по крайней мере, ее основной фракции.

Повышение температуры испытания до 200°C приводит к вырождению неньютоновского поведе-

ния смол, что обусловлено их полной или частичной гомогенизацией. Вязкость гидрированного образца в несколько раз ниже вязкости исходной смолы, что может быть объяснено более низкой энергией межмолекулярного взаимодействия нафтенных фрагментов макромолекул по сравнению с ароматическими.

По этой же причине в нормальных условиях, когда оба образца смолы находятся в стеклообразном состоянии, образец, не подвергшийся гидрированию, характеризуется большей жесткостью: его модуль упругости на десятичный порядок превышает модуль гидрированного образца (рис. 3). Аналогично гидрирование изменяет температуру стеклования смолы, в качестве которой, например, можно рассматривать температуру, при которой модули упругости и потерь принимают равные значения. Гидрированный образец при нагреве переходит в текучее состояние при 82°C — на 10° позже исходной смолы.

Реология адгезионных композиций. Различие в химии и физикохимии смол приводит к различию в реологическом поведении образцов адгезивов на их основе [33]. Композиция на основе исходной смолы имеет незначительный по величине предел текучести (рис. 4), что свидетельствует о ее некоторой структурированности вследствие гетерогенности. Вязкость образца на базе гидрированной смолы не зависит от напряжения сдвига и ниже вязкости первого образца, аналогично тому как вязкость гидрированной смолы при этой же температуре ниже вязкости исходной.

Образцы адгезивов, как и составляющие их смолы, проявляют вязкоупругость (рис. 5). При температуре 80°C (и выше) образцы качественно между собой не различаются: в области низких частот для них

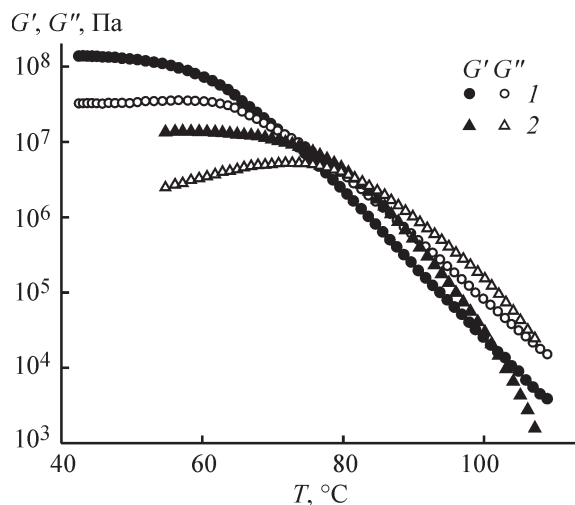


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' при угловой частоте 6.28 с^{-1} инден-кумароновой смолы до (1) и после гидрирования (2).

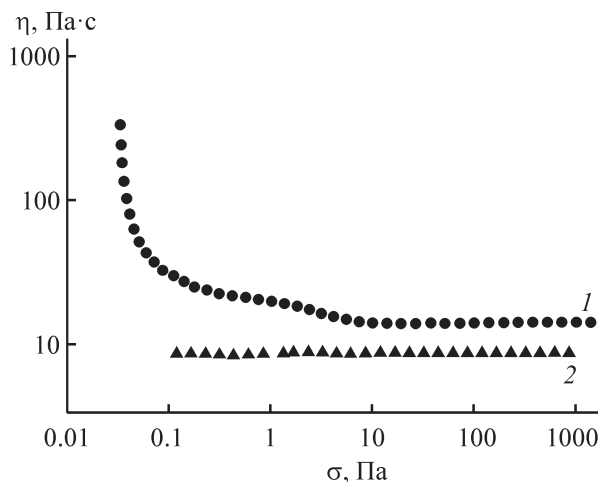


Рис. 4. Кривые течения при 120°C адгезивов на основе инден-кумароновой смолы (1) и продукта ее гидрирования (2).

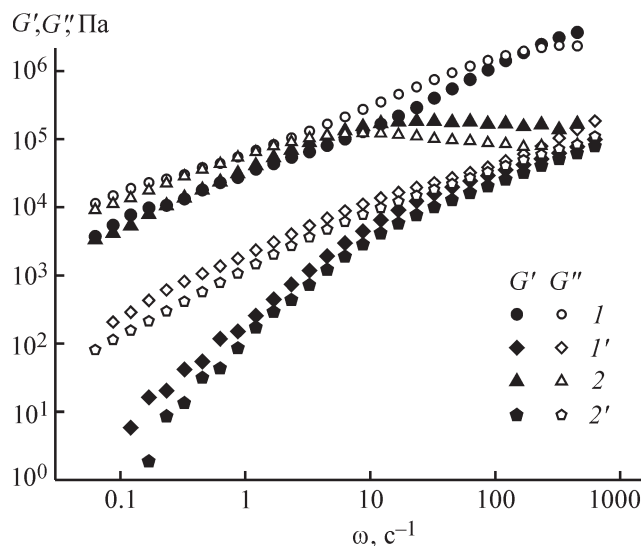


Рис. 5. Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' при 60 ($1, 2$) и 80°C ($1', 2'$) адгезивов на основе инден-кумароновой смолы ($1, 1'$) и продукта ее гидрирования ($2, 2'$).

можно выделить зону текучести, в которой $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$. Количественное различие в значениях обоих модулей образцов продиктовано все тем же различием значений модулей у входящих в их состав смол.

Существенное различие между образцами проявляется при 60°C: в области высоких частот оба модуля образца на базе оригинальной смолы повышаются с ростом частоты, тогда как у второго — выходят на плато. Это означает, что для первого образца характерно механическое стеклование, тогда как второй проявляет высокоэластичность (переход к механическому стеклованию для него тоже имеет место, но при более высоких частотах или более низкой температуре).

Проявление адгезивом высокоэластического поведения обусловлено высокомолекулярным триблок-сополимером, растворенным в его среде. В таком случае можно полагать нерастворимость (или меньшую растворимость) этого же полимера в составе на основе негидрированной ИКС. И действительно, микрофотографии смесей это подтверждают (рис. 6): образец на базе исходной смолы негомогенен. Таким образом, гидрирование ИКС улучшает ее совместимость с нафтеновым пластификатором, предотвращая фазовый распад раствора, и с изопреновыми блоками триблок-сополимера, предупреждая вероятное [из-за наличия предела текучести у расплава адгезива (рис. 4)] микрофазное расслоение [34].

Для оценки способности некоторого материала выступать в качестве чувствительного к давлению адгезива можно использовать эмпирический критерий Далквиста, согласно которому для формирования прочной адгезионной связи модуль упругости материала не должен превышать $3 \cdot 10^5$ Па [35]. В нашем случае для обеих композиций это условие выполняется при температуре, превышающей 57°C (рис. 7). Данная температура близка к значениям температуры стеклования композиций, определить которые можно по положению локального максимума тангенса угла механических потерь [для смол такой способ не подходил из-за частотной независимости их модулей при низких частотах вследствие структурообразования (рис. 1)]. Подобно тому как температура стеклования одной смолы выше другой, температура стеклования композиции на основе гидрированного варианта ИКС выше аналога на 5° и равна 64°C.

Адгезионные свойства. Несмотря на близость к температуре стеклования, при 60°C композиции демонстрируют хорошую адгезионную прочность в

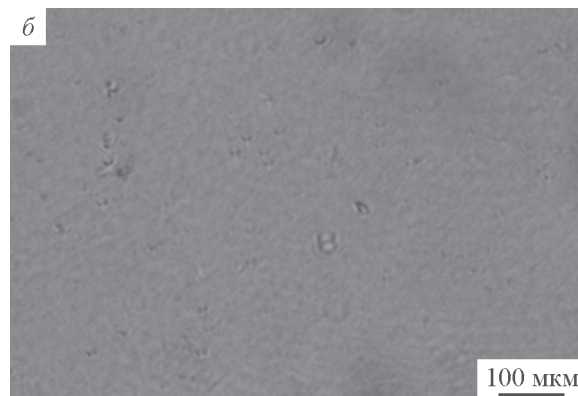
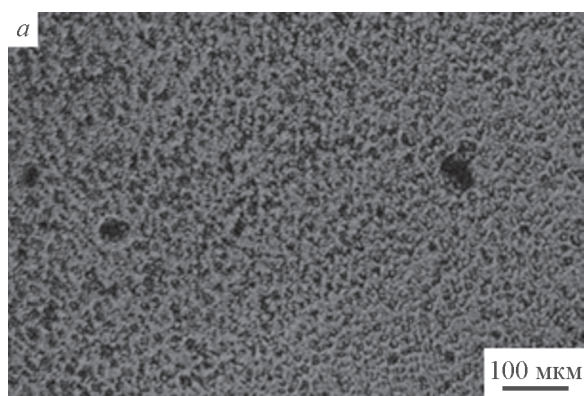


Рис. 6. Микрофотографии адгезионных композиций при 25°C на базе инден-кумароновой смолы (a) и этой же смолы после ее гидрирования (b).

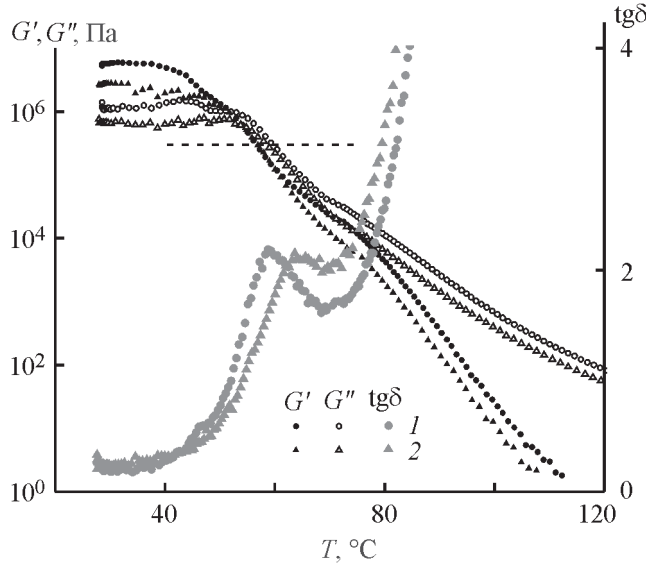


Рис. 7. Температурные зависимости модуля упругости G' , модуля потерь G'' и тангенса угла механических потерь при угловой частоте 6.28 с^{-1} адгезивов на основе инден-кумароновой смолы (1) и продукта ее гидрирования (2).

Горизонтальной штриховой линией показано напряжение, соответствующее критерию Далквиста.

соединениях со стальной поверхностью и высокое значение работы адгезии (табл. 5). При этом показатели для смеси на базе гидрированной ИКС характеризуются лучшей воспроизводимостью (видимо, вследствие более однородного состава) и выше на 20–25%. Различие между адгезионными свойствами образцов должно быть обусловлено различием в их вязкоупругом поведении. Преимущество образца с гидрированной смолой объясняется тем, что при данной температуре при малом времени наблюдения [т. е. при высоких частотах деформации (рис. 5)], сопоставимом с временем разрушения адгезионного соединения, он демонстрирует высокоэластичность — доминирование упругой реакции над вязкой

и сохранение линейности механических свойств до высоких относительных деформаций.

Повышение температуры до 80°C почти в 2 раза снижает адгезионные характеристики композиции на основе гидрированной смолы и практически не изменяет их у смеси с исходной ИКС. Данное изменение коррелирует с изменением при переходе от 60 к 80°C тангенса угла механических потерь (т. е. с соотношением теряемой и запасаемой механической энергии при отрыве адгезива): для первой из указанных композиций $\text{tg}\delta$ повысился в 2 раза, для второй — не изменился (рис. 7).

Поскольку липкость чувствительных к давлению адгезивов при некоторой температуре определяется их вязкоупругостью при этой температуре, не составляет труда изменением соотношения компонентов сместить температуру стеклования в требуемый температурный диапазон. Однако подобные смеси смол с полимером и пластификатором могут быть использованы еще и в качестве клеев-расплавов, адгезионный контакт которых со склеиваемыми поверхностями формируется при высоких температурах, обеспечивающих адгезиву текучесть, а эксплуатация созданных соединений происходит при более низких, когда клей находится в стеклообразном состоянии. Сравнение адгезионных характеристик соединений, сформированных при 80°C и подвергнутых разрушению при 25°C (табл. 5), выявляет многократное превосходство композиции на базе гидрированной смолы, что, безусловно, связано с нахождением базового полимера, пластификатора и усилителя адгезии в одной фазе (рис. 6).

Характер кривых зондирования липкости исследованных композиций, т. е. зависимостей усилия отрыва штока от его перемещения (рис. 8), подтверждает сделанные выводы. В связи с недостаточной эластичностью при температуре 25°C процесс разрушения соединений, образованных обеими композициями, происходит практически мгновенно по достижении пиковой нагрузки. Аналогично происходит разру-

Таблица 5

Номинальное напряжение разрушения соединения σ_{max} и работа разрушения W соединений, образованных композициями на базе инден-кумароновой смолы, при различных температурах испытания

$T, ^\circ\text{C}$	Исходная смола		Гидрированная смола	
	$\sigma_{\text{max}}, \text{кПа}$	$W, \text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$	$\sigma_{\text{max}}, \text{кПа}$	$W, \text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$
25	95.2 ± 35.0	21.5 ± 14.5	367 ± 61	215 ± 54
60	271 ± 84	142 ± 79	328 ± 3	180 ± 37
80	262 ± 58	193 ± 44	167 ± 27	100 ± 21

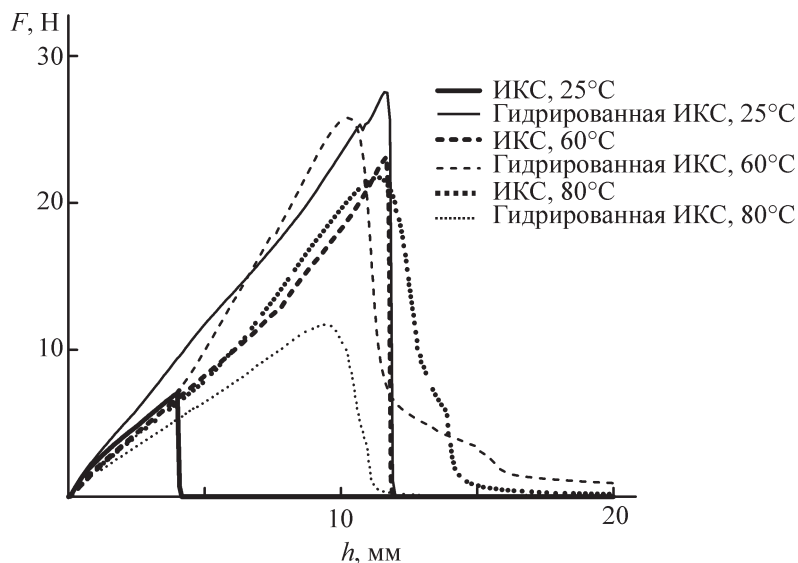


Рис. 8. Кривые зондирования липкости модельных адгезионных композиций на основе исходной и гидрированной инден-кумароновых смол при температурах 25, 60 и 80 °C.

шение и в случае композиции на основе исходной ИКС при 60 °C. Однако для композиции с гидрированной ИКС при 60 °C картина изменяется радикально: на кривых после достижения пиковой нагрузки наблюдается «плечо», обычно связываемое [36] с процессами кавитации и фибриллообразования в ходе деформации адгезива. Наличие такого «плеча» свидетельствует о необходимости дополнительных затрат энергии на разрушение адгезионного соединения и поэтому часто рассматривается как признак хорошего чувствительного к давлению адгезива. При 80 °C отмеченное выше «плечо» проявляется у обеих композиций, но значительно слабее, видимо, вследствие общего снижения величин модулей накопления композиций с повышением температуры. Впрочем, адгезив на основе исходной ИКС проявляет себя в данном случае лучше, поскольку при данной температуре представляет собой фактически наполненную систему.

Выводы

Процесс гидрирования инден-кумароновой смолы оптимально проводить при температуре 230 °C, давлении 3–4 МПа и концентрации смолы в растворе 10–17 мас%. Все исследуемые промышленные катализаторы обеспечивают в указанных условиях исчерпывающее гидрирование олефиновых фрагментов смолы. Для получения продукта с минимальным содержанием ароматических фрагментов можно рекомендовать катализатор Pd/C. Гидрирование смолы снижает вязкость и обеспечивает лучшую совме-

стимость ее как усилителя липкости с компонентами, традиционно используемыми для получения полимерных клеев-расплавов и чувствительных к давлению адгезивов, обеспечивая тем самым высокий уровень адгезии смесевых продуктов к склеиваемым поверхностям как в размягченном состоянии, так и в застеклованном.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН.

Конфликт интересов

Соавтор Максимов А. Л. заявляет, что он является главным редактором «Журнала прикладной химии», у остальных соавторов конфликт интересов отсутствует.

Информация об авторах

Ильин Сергей Олегович, к.х.н., в.н.с. ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-8845>

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., с.н.с. ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Костюк Анна Владимировна, м.н.с. ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5690-6555>

Джабаров Эдуард Геннадьевич, студент РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5490-8610>

Филатова Марина Петровна, к.х.н., с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4109-4643>; AuthorID: 43305

Антонов Сергей Вячеславович, к.х.н., заместитель директора ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8966-7906>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф. РАН, директор ИНХС РАН, проф. Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Mildenberg R., Zander M., Collin G.* Hydrocarbon Resins. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, New York, VCH Publ. Inc., 1997. 189 p.
- [2] Думский Ю. В., Но Б. И., Бутлов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. С. 249–259.
- [3] Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. С. 131–138.
- [4] *Poh B. T., Chee C. L.* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2007. V. 56. N 3. P. 247–255.
- [5] Славгородская О. И., Бондалетов В. Г., Тулина Н. Л., Устищенко Ю. П., Зомбек П. В. // Фундаментал. исследования. 2013. № 8–3. С. 726–730.
- [6] *Carmody W. H.* // Ind. Eng. Chem. 1940. V. 32. N 4. P. 525–527.
- [7] *Coca J., Rosal R., Diez F. V., Sastre H.* // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1992. V. 53. P. 365–371.
- [8] *Carmody W. H., Kelly H. E.* // Ind. Eng. Chem. 1940. V. 32. N 6. P. 771–775.
- [9] *Carmody W. H., Kelly H. E., Sheenan W.* // Ind. Eng. Chem. 1940. V. 32. N 5. P. 684–692.
- [10] Pat. US 2139722 (publ. 1936). Hydrogenation of coumarone-indene resins.
- [11] Pat. US 2266676 (publ. 1938). Color stable resin containing indene polymers.
- [12] Pat. US 2319959 (publ. 1941). Adhesive.
- [13] *Hatano A., Iwase Y., Ashida K.* // J. Macromol. Sci.: Part A. Chemistry: Pure Appl. Chem. 1978. V. 12. N 5. P. 647–659.
- [14] *Carmody W. H.* // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. N 1. P. 74–78.
- [15] Pat. US 2416903 (publ. 1943). Method of hydrogenating coumarone-indene resin.
- [16] Pat. US 2416904 (publ. 1943). Method of hydrogenating coumarone-indene resin.
- [17] Pat. US 2416905 (publ. 1943). Method of hydrogenating coumarone-indene resin.
- [18] *Xu D., Carbonell R. G., Kiserow D. J., Roberts G. W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 3509–3515.
- [19] *Ness J. S., Brodil J. C., Bates F. S., Hahn S. F., Hucul D. A., Hillmyer M. A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 602–609.
- [20] *Han K., Zuo H., Zhu Z., Cao G., Lu C., Wang Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 17750–17759.
- [21] *Sae-Ma N., Praserttham P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G. L.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 2862–2869.
- [22] *Fuentes-Ordonez E. G., Salbidegoitia J. A., Gonzalez-Marcos M. P., Gonzalez-Velasco J. R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52 (42). P. 14798–14807.
- [23] *Shabtai J., Xiao X., Zmierczak W.* // Energy & Fuels. 1997. V. 11. P. 76–87.
- [24] *Zmierczak W., Xiao X., Shabtai J.* // Fuel Processing Technol. 1996. V. 49. P. 31–48.
- [25] *Dong L. B., Turgman-Cohen S., Roberts G. W., Kiserow D. J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 11280–11286.
- [26] *Shirai M., Torii K., Arai M.* // Studies Surface Sci. Catal. 2000. V. 130. P. 2105–2110.
- [27] *Malkin A. Y., Ilyin S. O., Arinina M. P., Kulichikhin V. G.* // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. N 4. P. 555–563.
- [28] *Brantseva T., Antonov S., Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Korolev Y., Tereshin A., Ilyin S.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 76. P. 228–244.
- [29] Ильин С. О., Куличихин В. Г., Малкин А. Я. // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55А. № 8. С. 1071–1077 [Ilyin S. O., Kulichikhin V. G., Malkin A. Y. // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55A. N 8. P. 503–509].
- [30] *Ilyin S. O., Arinina M. P., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G.* // Colloid J. 2016. V. 78. N 5. P. 608–615.
- [31] *Mironova M. V., Ilyin S. O.* // Fuel. 2018. V. 232. P. 290–298.
- [32] *Van Puyvelde P., Vananroye A., Cardinaels R., Moldenaers P.* // Polymer. 2008. V. 49. P. 5363–5372.
- [33] Ильин С. О., Костюк А. В., Игнатенко В. Я., Смирнова Н. М., Алексеева О. А., Петрухина Н. Н., Антонов С. В. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 12. С. 1717–1728 [Ilyin S. O., Kostyuk A. V., Ignatenko V. Y., Smirnova N. M., Alekseeva O. A., Petrukhina N. N., Antonov S. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 12. P. 1945–1956].
- [34] *Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Denisova Y. I., Krentsel L. B., Shandryuk G. A., Litmanovich A. D., Litmanovich E. A., Bondarenko G. N., Kudryavtsev Y. V.* // Macromolecules. 2014. V. 47. N 14. P. 4790–4804.
- [35] *Benedek I., Feldstein M. M.* Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products. CRC Press, Boca Raton, FL, 2008. 568 p.
- [36] *Creton C., Shull K. R.* // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products: Fundamentals of Pressure Sensitivity / Eds I. Benedek, M. M. Feldstein. Boca Raton; London; New York: CRC-Taylor & Francis, 2009. Ch. 6. P. 6-1–6-26.