Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ХИМИЯ

С. Р. СЕРГИЕНКО и Б. Э. ДАВЫДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 22 IV 1955)

В настоящее время степень использования нефти как сырья для производства моторных топлив, смазочных материалов и химических продуктов редко превышает 53—55%. Наиболее высокомолекулярная часть, составляющая 40—50% всей нефти, лишь в незначительной степени используется как химическое сырье. Выбор и научное обоснование рациональных методов и направлений химической переработки этой части нефти должны основываться на знании ее химического состава и свойств. В силу этого развитие нового раздела химии нефти — химии высокомолекулярных соединений нефти — приобретает в настоящее время особую актуальность.

Таблица 1

Фракция	Мол. вес	Бромное число	Кислотное число	Число омыления	Элементарный состав в %						С/Н
					C	H	S	N	O по разности	Σ S + N + O	
Общие смолы	1104	15,0	8,6	54,5	83,89	9,96	3,54	0,37	2,24	6,15	8,4
Выдел. CCl_4	745	18,6	6,1	36,1	84,80	9,80	4,19	0,33	0,88	5,40	8,6
Бензольная	1160	13,2	6,6	39,5	83,22	9,58	3,35	0,53	3,32	7,20	8,7
Ацетоновая	986	11,8	10,4	65,4	82,10	9,91	4,30	0,48	3,21	7,99	8,3

В ранее опубликованных работах была описана комплексная методика разделения и исследования высокомолекулярных соединений нефти ([1],[2]), а также приведены данные ([3]), характеризующие химическую природу углеводородов и смол ([4], [5]) высокомолекулярной части некоторых советских нефтей.

Было показано, что различные составные части смол, выделенные из нефтей путем последовательного вытеснения их из силикагеля органическими растворителями различной полярности (четыреххлористый углерод, бензол, ацетон, спирто-бензольная смесь) и последующего разделения при помощи фенола, заметно различаются между собой по химическому составу и свойствам.

Настоящее исследование посвящено изучению некоторых физических свойств (молекулярно-поверхностные свойства и диэлектрическая проницаемость) нефтяных смол и отдельных составных частей их, выделенных при помощи вышеупомянутой методики ([1], [2]), в растворах *н*-гептана, циклогексана и бензола.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие химический состав и свойства смол, служивших объектами исследования.

Молекулярно-поверхностные свойства. Определялось по методу П. А. Ребиндера ([5]) поверхностное натяжение растворов смол различной концентрации в бензоле, циклогексане и *н*-гептане и на основании полученных данных строились кривые $\sigma = f(c)$. В результате графической обработки построенных по опытным данным кривых были вычислены начальная поверхностная активность $G_0 = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_{c=0}$ и максимальная адсорбция $\Gamma_{макс}$ (табл. 2).

Наблюдение, что нефтяные смолы являются поверхностно-активными веществами, было сделано Л. Г. Гурвичем ([6]). В наших исследованиях ([7]), а также в исследованиях М. М. Кусакова с сотр. ([8], [9]) была дана количественная оценка поверхностной активности некоторых нефтей и нефтяных смол.

Таблица 2

Молекулярно-поверхностные свойства смолистых веществ

Фракция	Растворитель	Начальн. поверхн. активность G_0, $\frac{эрг}{см^2} \cdot \frac{Г}{кг}$	Макс. адсорбция $\Gamma_{макс}$ 10^{-7} • моль/см²
Общие смолы	Бензол	4,6	1,66
	Циклогексан	16,0	3,00
	н-гептан	18,0	3,13
CCl_4	Бензол	2,9	1,11
	Циклогексан	8,3	2,32
	н-гептан	14,2	2,82
Бензольная	Бензол	5,6	1,53
	Циклогексан	16,6	2,35
	н-гептан	19,8	3,25
Ацетоновая	Бензол	10,0	1,56
	Циклогексан	25,0	3,31
	н-гептан	26,3	4,04

Из сопоставления данных, характеризующих состав и свойства смол (табл. 1) и поверхностную активность их (табл. 2), видно, что последняя возрастает с повышением чисел кислотности и омыляемости. Это служит прямым указанием, что ответственными за поверхностную активность нефтяных смол являются наиболее богатые кислородом кислые составные части и эфиры.

Величина поверхностной активности смол возрастает с увеличением суммарного содержания в них кислорода, серы и азота. На величину начальной поверхностной активности всех фракций смол оказывает влияние также природа растворителя. Поверхностная активность смол во всех растворителях возрастает от фракции, извлекаемой наименее полярным растворителем (CCl_4), к фракции, извлекаемой более полярным растворителем (ацетон). Из этих данных видно прямое влияние химического состава и строения смол на их поверхностную активность.

По значениям величин максимальных адсорбций $\Gamma_{макс}$ были вычислены площади, приходящиеся на среднюю молекулу в адсорбционном слое. Для непосредственного определения площадей, приходящихся на молекулу в мономолекулярном слое, был применен метод измерения плоского давления мономолекулярных пленок. Измерения проводились на специально приспособленных для этой цели аналитических весах (весы вертикального типа). Кривые, характеризующие зависимость плоского давления от площади, приходящейся на среднюю молекулу, приведены на рис. 1.

Аналогичные измерения проводились путем нанесения на ограниченную поверхность воды разбавленных растворов фракций смол в бензоле. По прекращению растекания капли бензольного раствора смолы по поверхности судили о полном покрытии последней слоем смолы. Результаты измерения методом растекания капли и методом измерения плоского давления, а также размеры площадей на среднюю молекулу смол, вычисленные из значений максимальной адсорбции (в различных растворителях), приведены в табл. 3.

Из приведенных данных видно, что последние два метода дают близ-

кие результаты. Что касается сравнения площади на молекулу в адсорбционном слое и мономолекулярном слое, полученном нанесением растворов смол в бензоле на поверхность воды, то близкие величины получены только для общих (неразделенных) смол, растворенных в гептане и циклогексане.

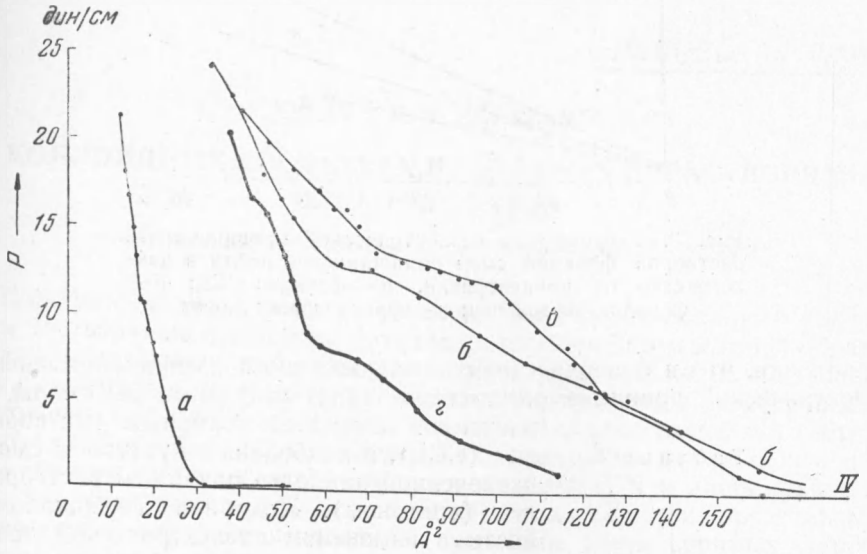


Рис. 1. Зависимость давления мономолекулярной пленки фракций смол ромашкинской нефти от площади на молекулу. *а* — фракция CCl_4; *б* — фракция бензольная; *в* — фракция ацетоновая; *г* — общие смолы

Основной причиной расхождения значений размеров площади на молекулу является, вероятно, различие в структуре мономолекулярных пленок, полученных нанесением растворов смол на поверхность воды, и адсорбционных слоев, на строение которых оказывает большое влияние природа растворителя.

Таблица 3

Фракция	Растворитель	Площадь на молекулу А²		
		по изотермам адсорбции	по давлению монослоя	по прекращению растекания капли
Общие смолы	Бензол	99,0	57	50
	Циклогексан	55,0		
	н-Гептан	52,8		
CCl_4	Бензол	148	17	13
	Циклогексан	72		
	н-Гептан	58		
Бензольная	Бензол	107,9	60	59
	Циклогексан	70,2		
	н-Гептан	51,0		
Ацетоновая	Бензол	105,8	72	81
	Циклогексан	49,8		
	н-Гептан	40,8		

Диэлектрическая проницаемость. Было исследовано также влияние химической природы нефтяных смол и концентрации их в растворе на диэлектрическую проницаемость растворов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, диэлектрическая проницаемость растворов фракций смол в циклогексане изменяется в том же

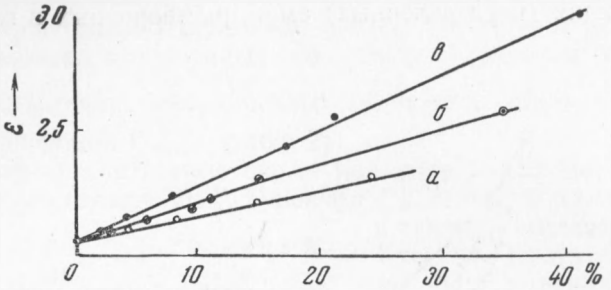


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов фракций смол ромашкинской нефти в циклогексане от концентрации. *а* — фракция CCl_4; *б* — фракция бензольная; *в* — фракция ацетоновая

направлении, что и поверхностная активность их, а именно: наименьшей диэлектрической проницаемостью характеризуются растворы смолы, извлеченной наименее полярным растворителем (CCl_4), а наибольшей—растворы смолы, извлеченной наиболее полярным растворителем (ацетоном). Подобная же закономерность в изменении диэлектрической проницаемости растворов фракций смолы сохраняется и для растворов их в *н*-гептане и бензоле.

Таблица 4

Смолы	Дипольный момент 10^{-18} э. с. е. см
Общие смолы . . .	3,7
Фракция, извлеченная CCl_4	3,2
Бензольная фракция	3,4
Ацетоновая фракция	4,4

Изучение зависимости диэлектрической проницаемости концентрированных растворов смол от температуры дало возможность проследить явления ассоциации и диссоциации смолистых веществ в растворе (в *н*-гептане) и показать, что температурная диссоциация идет с повышением диэлектрической проницаемости раствора.

Изучение температурной зависимости плотностей и диэлектрических проницаемостей разбавленных растворов (от 0,5 до 2%) смол от концентрации дало возможность определить дипольные моменты смолистых веществ (см. табл. 4).

Поступило
19 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне и др., Тр. Инст. нефти АН СССР, **4**, 18 (1954). [2] С. Р. Сергиенко, Ю. А. Бедов, М. П. Тетерина, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 716 (1954). [3] С. Р. Сергиенко, А. А. Михновская, ДАН, **91**, № 1, 103 (1953). [4] С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне и др., Тр. Инст. нефти АН СССР, **6** (1955). [5] П. А. Ребиндер, ЖРФХО, ч. физ., **56**, 530, 5—6 (1924). [6] Л. Г. Гурвич, Научные основы переработки нефти, М.—Л., 1940, стр. 172. [7] С. Р. Сергиенко, И. О. Делоне, Б. Э. Давыдов, Тр. Всесоюзн. совещ. по хим. и переработке нефти, Изд. АН АзССР, 1953, стр. 80. [8] М. М. Кусаков, Л. И. Мекеницкая, Тр. МНИ, **19**, 164 (1953). [9] М. М. Кусаков, К. Е. Зинченко, Изв. АН СССР, ОТН, **4**, 19 (1940).