

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, И.В. Тюменцева, В.Г. Бондалетов,
В.М. Сутягин

Сополимеризацией непредельных компонентов различных фракций пиролиза с акриловыми мономерами под действием каталитической системы четыреххлористый титан – диэтилалюминийхлорид получены модифицированные нефтеполимерные смолы с полярными кислородсодержащими группами с выходом 30-54 %. Синтезированные смолы являются сополимерами непредельных компонентов фракций и акриловых мономеров, что доказано методом ПМР- и ИК-спектроскопии. Модифицированные смолы обладают хорошей адгезией и эластичностью и могут быть использованы в лакокрасочной промышленности.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие лакокрасочной промышленности неразрывно связано с использованием значительных объемов пленкообразующих смол, для получения которых расходуются дефицитные продукты природного происхождения, в частности растительные масла. В связи с этим поиск новых синтетических пленкообразующих смол имеет исключительную важность [1].

Ранее были получены тройные сополимеры стирола, дивинила и акрилонитрила или винилацетата, которые могут быть успешно использованы в промышленности лаков и красок взамен традиционных пленкообразующих смол [2]. Наилучшими с экономической точки зрения источниками алкенилароматических углеводородов, вырабатываемых в промышленном масштабе, являются фракции жидких продуктов пиролиза (ЖПП), выкипающие в интервале температур 130-190 °С и содержащие стирол, α -метилстирол, винилтолуолы, инден, дициклопентадиен. Сополимеризацией такой фракции ЖПП, содержащей 50 % непредельных соединений, и метилметакрилата под действием гидроперекиси изопропилбензола при температуре 120 °С в течение 20-30 часов получены полимеры с выходом 26,2-27,4 %, обладающие повышенной температурой размягчения [3].

Сополимеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина с метилметакрилатом под действием катализаторов Циглера-Натта, позволяющая значительно сократить продолжительность процесса и увеличить выход смол, приводит к получению модифицированной нефтеполимерной смолы (НПС) с улучшенной адгезией и прочностью при изгибе [4].

В данной работе представлены исследования сополимеризации различных фрак-

ций ЖПП и акриловых мономеров (метилметакрилат, бутилметакрилат, бутилакрилат и гептилакрилат) под действием каталитической системы четыреххлористый титан (ТХТ) – диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных фракций взяты фракции ЖПП, выкипающие в интервале температур 130-190 °С и имеющие различный мономерный состав: фракция C_9 ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», фракция установки пиролиза ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Состав фракций определяли методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80, ПИД, стальная капиллярная колонка 15 м, внутренний диаметр колонки 0,25 мм, неподвижная жидкая фаза – апиэзон L, газ-носитель – азот).

В качестве акриловых мономеров взяты метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА) и гептилакрилат (ГА). ММА и БМА использовали в виде товарных продуктов квалификации «ч». БА и ГА синтезировали реакцией этерификации бутилового или гептилового спирта акриловой кислотой в присутствии серной кислоты. Перед каждым синтезом мономеры очищали перегонкой.

Сополимеризацию фракций ЖПП и акриловых мономеров проводили под действием каталитической системы ТХТ – ДЭАХ, взятых в эквимолярном соотношении, при температуре 80 °С в течение 120 минут. Концентрация ТХТ равнялась 2 %. Каталитический комплекс дезактивировали оксидом пропилен-а.

Выделение смол из реакционной массы проводили удалением непрореагировавших углеводородов или осаждением в этанол.

Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам [5].

ПМР-спектры снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Брукер» в $CDCl_3$.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в таблетках KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что акриловые мономеры полимеризуются по радикальному и анионному механизму [6], а с тетрахлоридом олова метилметакрилат способен образовывать комплекс состава мономер-ТХТ-мономер [7].

Синтез комплексов исследуемых мономеров проводили методом смешения мономера и ТХТ в мольном соотношении 2 : 1. Изменение окраски реакционной массы при смешении указывает на образование донорно-акцепторного комплекса. Наличие комплекса мономер - ТХТ состава 2 : 1 доказано методом ПМР – спектроскопии. В ПМР-спектрах комплекса наблюдается смещение пиков, характеризующих олефиновые протоны (1, 2, 3), в слабую область по сравнению с исходным мономером (рисунок 1).

Аналогичное смещение сигналов олефиновых протонов наблюдается в спектрах комплексов ММА, БА и ГА.

Попытка заподимеризовать полученные комплексы под действием каталитической системы ТХТ – ДЭАХ, взятых в эквимолярном соотношении при концентрации ТХТ, равной 2 %, при 80 °С в течение 2 часов не привела к образованию значимых количеств полимера. Выход полимеров, определенный по изменению нормализованной интегральной интенсивности олефиновых протонов (4,5... 6,2 м.д.) в ПМР - спектрах, составил 4,0; 4,2; 4,4 и 7,1 % при полимеризации комплекса ММА, БМА, БА и ГА, соответственно.

В этих же условиях проводили сополимеризацию полученных комплексов акриловых мономеров с мономерами фракций жидких продуктов пиролиза. Состав фракций, определенный методом ГЖХ, представлен в таблице 1, из которой видно, что содержание непредельных мономеров во фракциях колеблется в интервале 51,2-83,2 %.

Как видно из представленных данных (таблица 1), во фракции C_9 основными мономерами являются стирол и дициклопентадиен. В остальных исследуемых фракциях содержание стирола значительно меньше, но при этом возрастают концентрации дициклопентадиена и индена. Исследованы две дициклопентадиеновые фракции (ДФ1, ДФ2),

отличающиеся содержанием дициклопентадиена: в ДФ1 – 55,8 %, в ДФ2 – 38,0-42,0 %. Циклопентадиеновые фракции (ЦФ) получают перегонкой дициклопентадиеновой фракции непосредственно перед синтезом НПС. При этом при температуре 150 °С происходит разложение дициклопентадиена до мономера и соответственно изменяется состав фракции. Полученные фракции (ЦФ1, ЦФ2) обогащены циклопентадиеном, который имеет в составе молекуле сопряженные двойные связи, придающие ему высокую реакционную способность [8]. Содержание циклопентадиена в исследуемых фракциях равно 18,2 % (ЦФ1) и 20,2 % (ЦФ2).

Таблица 1

Состав фракций ЖПП

Компоненты	Состав фракций ЖПП, %				
	C_9	ДФ1	ДФ2	ЦФ1	ЦФ2
Циклопентадиен	4,3	0,0	4,0	18,2	20,2
Бензол	3,0	5,0	6,6	5,0	6,6
Толуол	8,8	7,8	7,0	7,8	7,0
Этилбензол	5,7	0,7	2,4	0,7	2,4
Ксилол	23,7	0,9	6,8	0,9	6,8
Стирол	16,6	1,0	6,3	1,0	6,3
Метил-этилбензол	6,8	0	5,1	0,0	5,1
α - Метилстирол	3,0	1,0	5,6	1,0	5,6
Дициклопентадиен	20,1	55,8	38,2	37,6	22,0
Инден	3,2	17,2	8,9	17,2	8,9
Производные индена	2,3	3,3	7,9	3,3	7,9
Димер метил-циклопентадиена	1,7	4,8	1,2	4,8	1,2
Неидентифицированные углеводороды	0,8	2,5	0,0	2,5	0,0
В т.ч. непредельные углеводороды	51,2	83,1	72,1	83,2	72,1

Сополимеризация полученного комплекса с непредельными компонентами различных фракций ЖПП в условиях, аналогичных полимеризации комплексов, приводит к значительным количествам сополимера.

Зависимость выходов сополимера НПС_{ДФ1+10ММА}, полученного сополимеризацией фракции ДФ1 и 10 % ММА, и сополимера НПС_{ЦФ1+10ММА}, полученного сополимеризацией фракции ЦФ1 и 10 % ММА, от времени описывается кривой, представленной на ри-

сунке 2, значения выхода смол при продолжительности реакции 120 минут представлены в таблице 2.

Как видно из представленного рисунка 2 при продолжительности реакции 15-20 минут при использовании циклопентадиеновой фракции и 40-60 минут при использовании дициклопентадиеновой фракции достигается практически максимальный выход смол, который с дальнейшим увеличением продолжительности реакции существенно не изменяется.

Таблица 2

Выход сополимеров

Выход (%) при сополимеризации					
мо- но- мер	фракция				
	C ₉	ДФ1	ЦФ1	ДФ2	ЦФ2
ММА	40	54	53	41	39
БМА	41	52	42	37	30
БА	44	48	39	50	37
ГА	44	49	40	48	31

Выход полученных смол (таблица 2) при сополимеризации акриловых мономеров с различными фракциями ЖПП колеблется в интервале 30...54 %. Более низкие значения выхода при использовании циклопентадиеновых фракций по сравнению с дициклопентадиеновыми фракциями, вероятно, можно объяснить возможностью образования мало-реакционноспособного аддукта по реакции, известной как реакция Дильса – Альдера и протекающей по принципу 1,4-присоединения диенофила к сопряженным кратным связям диена. В исследуемой системе в качестве диена выступает циклопентадиен, а в качестве диенофила – акриловый мономер.

Доказательством образующихся сополимеров исследуемых фракций с акриловыми мономерами являются сигналы протонов с химическим сдвигом 4,13-4,17 м. д., свойственные метиленовым протонам, расположенным в α-положении к кислороду эфирной группы акрилового мономера. Протоны с таким же химическим сдвигом в спектрах немодифицированных НПС отсутствуют.

Проведенный анализ ПМР - спектров всех полученных смол позволяет также заключить то, что смолы являются ненасыщенными углеводородными смолами. Этот факт подтверждается наличием сигналов с химическим сдвигом 4,5...6,2 м. д., свойственных

олефиновым протонам. Низкие значения (6...9 %) нормализованной интегральной интенсивности метильных протонов (0,5...1,05 м. д.) свидетельствуют о невысокой разветвленности смол.

В ИК - спектрах полученных сополимеров, т. е. модифицированных смол, появляются полосы поглощения карбонильной (1720...1730 см⁻¹) и эфирной групп (1100...1110 см⁻¹), отсутствующие в спектрах немодифицированных смол и также подтверждающие образование сополимеров.

Введение акриловых звеньев в состав смол углубляет их окраску по сравнению с немодифицированными смолами от 100...200 до 500... 900 мг I₂/ 100 см³ KI. Следует отметить, что использование циклопентадиеновых фракций в сополимеризации приводит к получению более светлых смол (300...350 мг I₂/ 100 см³ KI), хотя в некоторых литературных источниках [9] указывается, что за темную окраску смол отвечает наличие в них циклопентадиена. Также обращает на себя внимание факт, что использование мономеров с длинным алкильным заместителем, например гептилакрилата, позволяет получить более светлые смолы (400...450 мг I₂/ 100 см³ KI).

В процессе исследования было установлено, что нефтеполимерные смолы, полученные сополимеризацией всех используемых фракций, кроме C₉, и акриловых мономеров, со временем теряют растворимость в ароматических углеводородах и становятся неплавкими за счет процессов окисления и структурирования, протекающих под действием атмосферных условий. Поэтому сразу после синтеза из реакционных растворов, представляющих собой растворы модифицированных смол в ароматических углеводородах, присутствующих в исходных фракциях, были получены методом полива пленки, технические показатели которых в сравнении с показателями немодифицированных смол представлены в таблице 3.

Сравнение прочности при изгибе, характеризующей эластичность пленок, и адгезии модифицированных и немодифицированных смол (таблица 3) позволяет заключить, что полученные модифицированные смолы обладают улучшенной адгезией и эластичностью по сравнению с немодифицированными смолами.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Также было установлено, что модифицированные смолы хорошо совмещаются с

оxygenными растительными маслами и дают прозрачные ровные пленки.

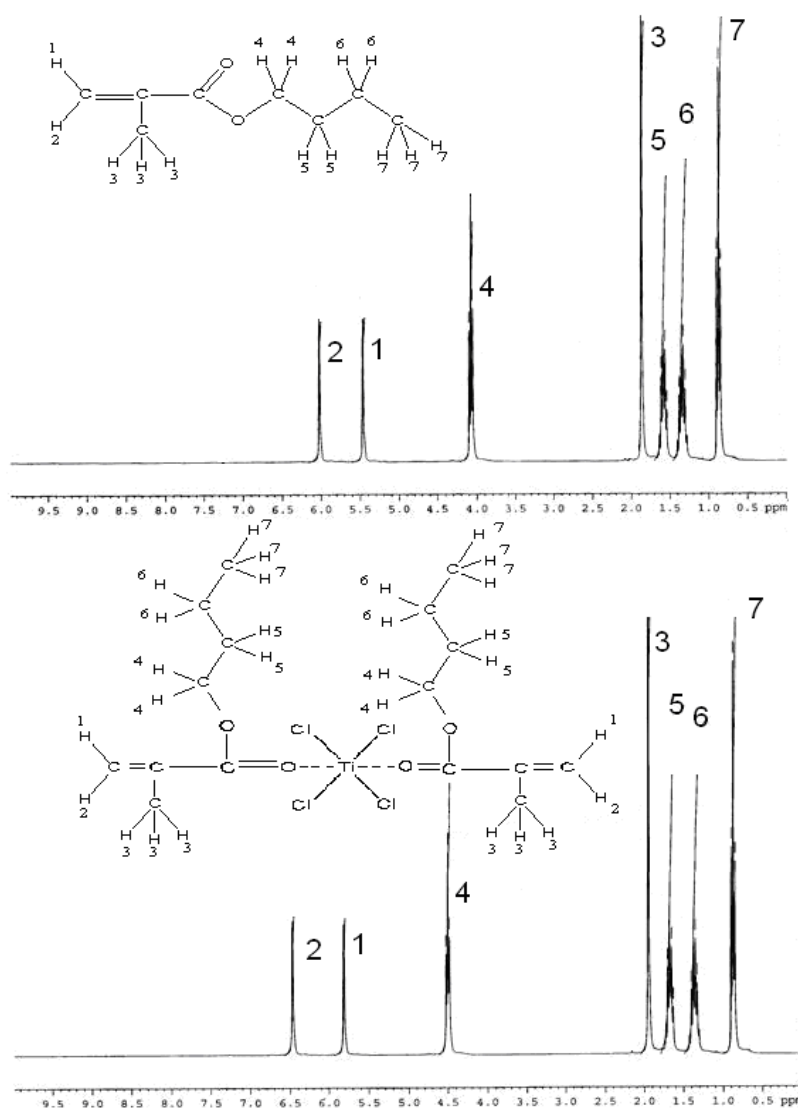


Рисунок 1. ПМР-спектр БМА и его комплекса с тетрахлоридом титана

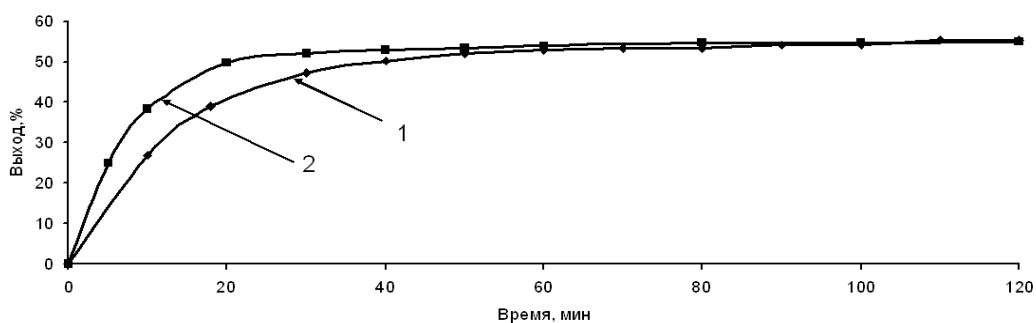


Рисунок 2. Зависимость выхода от времени: НПС_{ДФ1+10ММА} (1), НПС_{ЦФ1+10ММА} (2)

Таблица 3

Свойства смол

Свойства смол, полученных при сополимеризации					
мо- но- мер	фракция				
	С ₉	ДФ1	ЦФ1	ДФ2	ЦФ2
Прочность при изгибе, мм					
-	16	14		12	10
ММА	12	6	8	2	2
БМА	12	8	8	6	4
БА	10	2	3	1	1
ГА	12	2	2	1	1
Адгезия, балл					
-	4	3	3	4	3
ММА	2	3	1	2	2
БМА	2	3	2	3	2
БА	2	1	1	1	1
ГА	2	1	1	1	1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сополимеризацией непредельных компонентов различных фракций пиролиза с акриловыми мономерами получены модифицированные НПС с полярными кислородсодержащими группами. Установлено, что в сополимеризации участвует комплекс акрилового мономера с ТХТ мольного состава 2 : 1. Полимеризация полученного комплекса под действием каталитической системы ТХТ – ДЭАХ не приводит к значимым количествам полимера, а при сополимеризации этого комплекса с непредельными компонентами различных фракций жидких продуктов пиролиза при 80 °С в течение 2-х часов образуются сополимеры с выходом 30-54 %. Полученные сополимеры совместимы с окисленными растительными маслами, а пленки, политые из растворов синтезированных смол, обладают более высокой адгезией и эластичностью по сравнению с немодифи-

цированными НПС. Указанные свойства позволяют использовать модифицированные смолы для получения лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жечев С. С., Манеров В. Б., Каверинский В. С., Лившиц Р. М. Применение нефтеполимерных смол в пленкообразующих композициях // Лакокрас. матер. и их примен. 1983. № 1. С. 15-20.
2. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Мамедалиев Г. М., Гасанова Ш. И. Сополимеризация алкенилароматических мономеров продуктов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом // ДАН Азербайджанской ССР. 1968. Т. XXIV. №1. С. 11-14.
3. Шихализаде П. Д. и др. Изучение процесса сополимеризации алкенилароматических углеводородов с эфирами метакриловой кислоты // Азербайджанский химический журнал. 1977. № 3. С. 58-60.
4. Бондалетов В. Г. и др. Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №10. С.19-23.
5. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высш. школа. 1987. – 264 с.
6. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. школа. 1992. – 512 с.
7. Вацулик П. В. Химия мономеров. – М.: Иностранная литература. 1960. Т.1. – 738 с.
8. Циклопентадиен – новый источник сырья для пленкообразователей. Обзорная информация. Серия «Лакокрасочная промышленность». – М.: НИИТЭХИМ. 1986. – 39 с.
9. Галимов Ж. Ф. и др. Предварительная обработка сырья как способ улучшения качества нефтеполимерной олифы // Химия и технология топлив и масел. 1994. №11-12. С.30.