

тельного процесса. Следовательно, для увеличения срока службы растворов химического никелирования необходимо поддерживать достаточную концентрацию ионов никеля у растущей поверхности посредством корректировки состава раствора и его перемешиванием, не осаждавать покрытия при высокой плотности загрузки, а также не допускать попадания в раствор примесей, инициирующих дендритный рост осадка и удалять из раствора уже образовавшиеся частицы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашкялис А.Ю. // Электрохимия. 1978. Т.14. № 11. С.1770.
2. Yin X., Hong L., Chen B.-H., Ko T.-M. // J. Colloid and interface Science 2003. V.262. P.89-96.
3. Петухов И.В. // Электрохимия. 2008.Т.44. №2.С.161-172.
4. Мурашова И.Б., Помосов А.В. // Итоги науки и техники. Электрохимия.1989. Т.30.С.55-117.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.П. Фитерер

*Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы  $(C_2H_5)_2AlCl + TiCl_4$  в растворе толуола. Найдено, что на протекание реакции большое влияние оказывает способ дозирования мономера в реактор. Показано, что эффективное значение наблюдаемой константы скорости полимеризации дициклопентадиена, а также тепловыделение в системе экстремально зависят от состава каталитического комплекса. Найдено, что образующиеся микроструктуры в цепи полимера обусловлены присоединением новой молекулы мономера по одной из двойных связей. Доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса зависит как от способа дозирования мономера в реактор, так и от соотношения компонентов каталитической системы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы переработки отходов промышленных предприятий – важная задача для инженеров-химиков. Использование побочных продуктов снижает нагрузку на окружающую среду и может повысить экономическую эффективность производства [1].

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих

основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали полимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена (ДЦПД), содержание которого в жидких продуктах пиролиза составляет до 50 %. В качестве катализатора использовали каталитический комплекс диэтилалюминийхлорид – тетрагидрид титана.

При использовании каталитических систем Циглера-Натта нельзя исключать возникновения катионов типа  $R_3Ti^+$  в качестве активных центров полимеризации. Так в работе [3] на основе изучения электропроводности каталитической системы  $TiCl_4 + (C_2H_5)_2AlCl$  показано, что примерно через 2...3 мин электропроводность системы достигает максимума, а затем падает до конечного значения. Такое поведение системы в растворителе говорит о том, что в начальный момент времени в растворе происходит образование ионов, которые затем исчезают. Как правило, падение электропроводности растворов каталитической системы совпадает по времени с образованием твердой фазы в виде соединений  $Ti^{3+}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики реакции полимеризации ДЦПД применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [4]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку.

ДЦПД фирмы ACROS Organics, с содержанием основного вещества 95 %, очищали от стабилизатора перегонкой под уменьшенным давлением ~6,6 кПа.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [5].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с плотностью 0,189 г/см<sup>3</sup>. Все работы с TiCl<sub>4</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl проводили в боксе с инертной атмосферой.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700.

Полимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях TiCl<sub>4</sub> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl в каталитическом комплексе, а также ДЦПД равных соответственно 1,80·10<sup>-2</sup>, (1,89...28,3)·10<sup>-3</sup>, и 0,293...1,17 моль/л. Переход от шкалы «Температура – Время» к шкале «Конверсия – Время» осуществляли по формуле вида [4]:

$$x = \frac{t - t_0}{t_{\max} - t_0} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где  $x$  – степень превращения мономера в полимер;  $C_0$ ,  $C$  – начальная и текущая концентрации мономера, моль/л;  $t_0$ ,  $t_{\max}$ ,  $t$  – начальная, максимальная и текущая температуры в реакционном сосуде, °С.

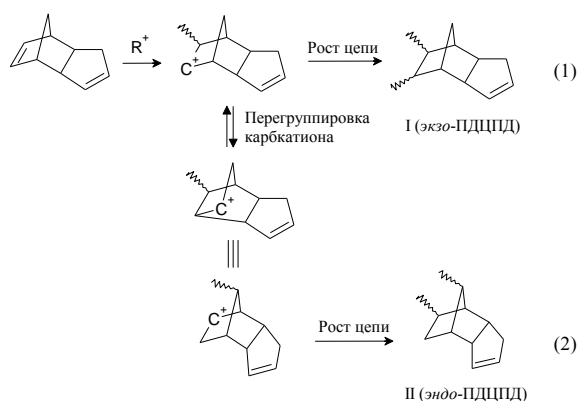
Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [4, 6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

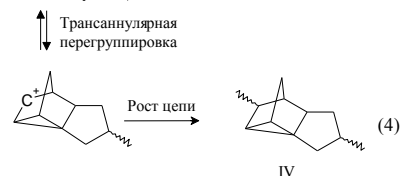
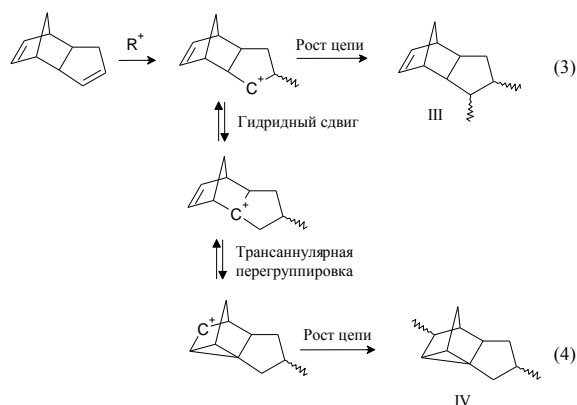
Поскольку ДЦПД в своем составе имеет напряженный цикл, а также две неопределенные связи – норборненовую (НБ) и циклопен-

тенную (ЦП), то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [7, 8]. Причем преимущественное протекание реакции образования полидициклопентадиена (ПДЦПД) по одному или другому механизму определяется применяемой каталитической системой [9–10].

Как правило, катионная полимеризация ДЦПД по одной из двойных связей протекает в присутствии кислот Льюиса, таких как AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> или TiCl<sub>4</sub> [8], причем реакция роста цепи полимера по НБ двойной связи протекает согласно следующей схеме:



Сообщается [8], что в полученных полимерах преобладает структура I или II. Однако при участии в реакции ЦП двойной связи, наряду с образованием обычных структур III, одним из вариантов может быть образование звеньев IV в результате трансаннулярной перегруппировки растущего карбокатиона:



На количество образующихся звеньев I-IV существенное влияние оказывает используемый для проведения полимеризации растворитель. Так в толуоле и циклогексане могут образовываться все четыре микроструктуры ПДЦПД, причем частота их появления соответствует ряду II<I и III<IV, а в хлористом метиле – только структуры I и IV [8].

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Кроме того под действием комплексного катализатора образование полимера может протекать при раскрытии одного из колец по реакции метатезиса [9, 10]:

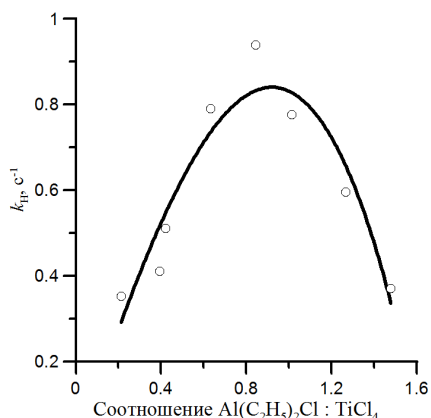
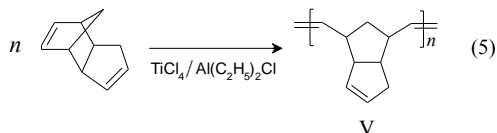


Рисунок 1. Зависимость наблюдаемой константы от соотношения компонентов каталитической системы

Найдено, что наблюдаемая константа брутто скорости полимеризации ДЦПД зависит от соотношения компонентов каталитической системы, причем максимум скорости приходится на соотношение, близкое к 1:1 (рисунок 1).

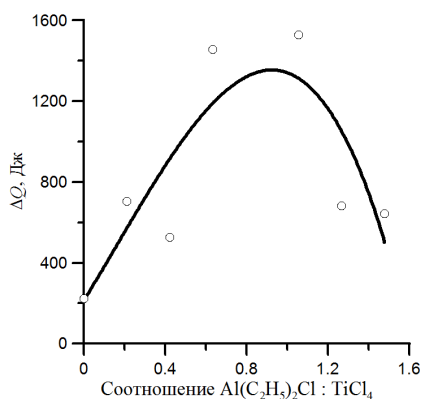


Рисунок 2. Зависимость тепловыделения полимеризации от соотношения компонентов каталитической системы

Аналогичная экстремальная зависимость с максимумом, приходящимся на соотношение 1:1 наблюдается также и для максимального тепловыделения в адиабатическом реакторе (рисунок 2).

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальное соотношение компонентов каталитической системы TiCl<sub>4</sub> : (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl равное 1:1.

Полимеризацию ДЦПД проводили тремя способами:

1) последовательным добавлением в раствор мономера в толуоле сначала диэтилалюминийхлорида, а затем, после стабилизации температурного режима в адиабатическом реакторе, тетраоксида титана (обычный способ дозирования);

2) постоянным дозированием мономера в раствор каталитической системы в толуоле как в адиабатическом так и в изотермическом реакторах (свободное истечение мономера);

3) дозированием мономера постоянными объемами в раствор каталитической системы в толуоле через равные промежутки времени в адиабатическом реакторе (порционное дозирование мономера).

Раствор каталитической системы в толуоле перед добавлением мономера выдерживали определенное время для «вызревания катализатора» (~2,5 мин).

При втором способе проведения полимеризации ДЦПД скорость реакции зависит только от скорости добавления мономера. Найдено, что в течение определенного промежутка времени скорость реакции практически не изменяется. Значение наблюдаемой константы скорости реакции псевдопервого порядка, рассчитывали строя график экспериментальной термометрической кривой в полулогарифмических координатах.

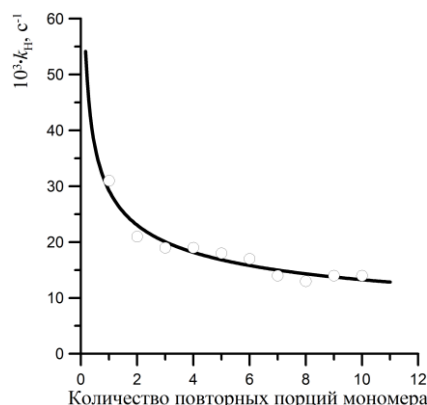


Рисунок 3. Зависимость k<sub>н</sub> от количества повторных добавлений ДЦПД

При проведении полимеризации по третьему способу установлено, что значения k<sub>н</sub> после первых 2...3 порций мономера остаются практически постоянными (рисунок 3). Это может свидетельствовать о том, что в процессе полимеризации в адиабатическом

реакторе смешения отсутствуют реакции обрыва полимерной цепи (псевдоживая полимеризация).

Для определения степени участия в образовании полимера НБ и ЦП двойных связей ДЦПД полученные образцы полимеров были исследованы методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

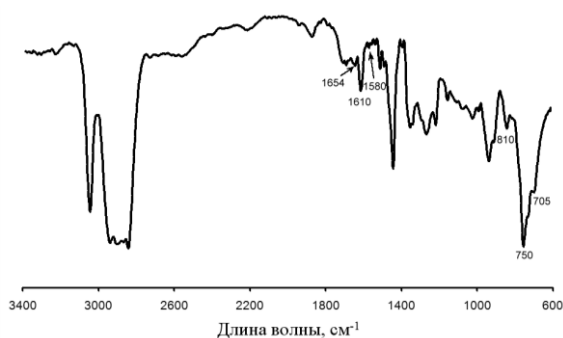


Рисунок 4. ИК-спектр ПДЦПД, полученного в толуоле под действием каталитической системы  $\text{TiCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  при свободном истечении или порционном дозировании мономера в реактор

На рисунке 4 представлен ИК-спектр ПДЦПД, полученного в условиях свободного истечения или порционного дозирования мономера в реактор.

Соотношение пиков поглощения при 750 и 705  $\text{cm}^{-1}$  указывает на преимущественное содержание в структуре полимера экзозвеньев (I). Интенсивность остальных пиков, отвечающих содержанию микроструктур II, III и IV, не велика. Пики поглощения при 1610  $\text{cm}^{-1}$  (ЦП двойные связи) и 1580  $\text{cm}^{-1}$  (НБ двойные связи) вызваны наличием в структуре полимера звеньев I, II и III.

В спектре можно выделить колебания ациклических двойных связей при 1654  $\text{cm}^{-1}$ , появляющихся в структуре ПДЦПД при раскрытии одного из колец по реакции метатезиса.

На рисунке 5 приведены  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры ПДЦПД. Сигналы ненасыщенных связей наблюдаются в области 5...6 м.д. Сигнал при 5,15 м.д. относится к ациклическим двойным связям (*r*, рисунок 5, б), сигналы при 5,50 и 5,65 м.д. относятся к протонам ЦП двойной связи (*b* и *c*), а сигнал при 5,95 м.д. относится к протонам НБ двойных связей (*a*). Также в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре ПДЦПД имеется область поглощения насыщенных протонов (*s*, рисунок 5). Относительное содержание мик-

роструктур I-V в полимере рассчитывали по интегральным интенсивностям пиков *a*, *b*, *c*, *r* и области *s*, как указано в [6].

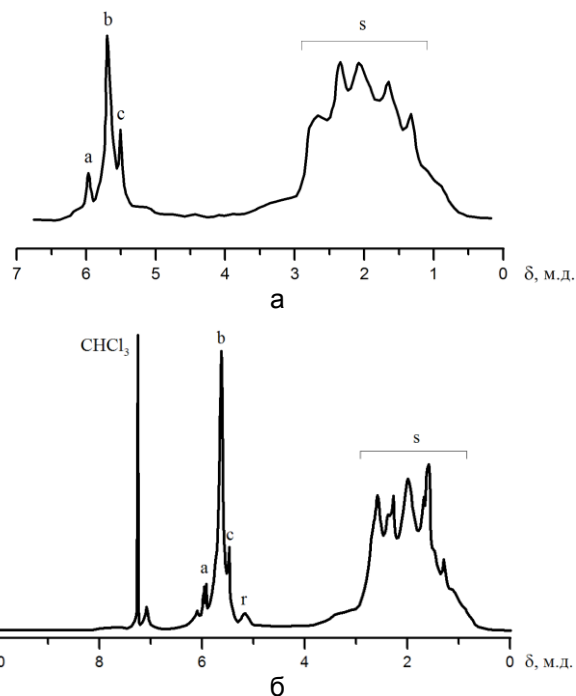


Рисунок 5.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ПДЦПД, полученного при: а) обычном способе дозирования мономера в адиабатический реактор (опыт 5 в таблице 4); б) при свободном истечении и порционном дозировании мономера в реактор

Результаты расчетов для различных образцов ПДЦПД приведены в таблице 1. Преобладающим типом структур при обычном дозировании мономера, как и ожидалось, являются звенья I, присутствие звеньев II и III незначительно, а звенья IV присутствуют в большом количестве, что, в общем, характерно для протекания катионной полимеризации ДЦПД в растворе толуола [11]. Совсем иное распределение звеньев наблюдается в полимере, полученном при свободном истечении и порционном дозировании мономера в раствор каталитической системы. В этом случае довольно велика доля звеньев V, полученных по реакции раскрытия цикла (5), а доля звеньев IV уменьшается.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса, резко возрастает при дозировании мономера в реактор отдельными порциями. Одновременно сни-

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

жается доля структур, образующихся при разрыве норборненовой связи ДЦПД.

Таблица 1

Условия полимеризации и микроструктура полученного ПДЦПД

№ п/п	Отношение Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl к TiCl <sub>4</sub>	Начальные концентрации, моль/л		Микроструктура ПДЦПД, %				
		10 <sup>3</sup> ·TiCl <sub>4</sub>	ДЦПД	I	II	III	IV	V
Свободное истечение мономера в изотермическом реакторе								
1	1 : 1 (293 К)	18	5,070	56,7	6,5	14,4	15,3	7,1
2	1 : 1 (313 К)	18	2,174	70,7	6,8	13,6	2,6	6,4
3	1 : 1 (322 К)	18	4,348	72,1	7,4	13,2	1,9	5,4
4	1 : 1 (335 К)	18	2,174	61,9	5,8	12,4	13,4	6,5
Обычный способ дозирования мономера в адиабатический реактор								
5	1 : 1	18	1,45	68,7	6,9	3,3	20,4	следы
Свободное истечение мономера в адиабатическом реакторе								
6	0,83 : 1	18	1,45	62,2	4,8	16,3	10,1	6,6
7	1 : 1	18	1,31	72,6	6,9	6,9	7,0	6,6
Порционное дозирование мономера в адиабатическом реакторе								
8	0,83 : 1	18	1,45	60,8	6,0	12,3	12,7	8,2
9	1 : 1	18	1,45	57,5	5,9	8,0	16,1	12,6
10	1,24 : 1	18	1,31	37,0	10,6	9,2	27,3	16,0

По-видимому, раскрытие одного из циклов ДЦПД облегчается в тех случаях, когда концентрация мономера в реакционной массе снижается до определенного значения. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что доля микроструктур, полученных по реакции метатезиса увеличивается синхронно возрастанию содержания алюмоорганической составляющей в комплексном катализаторе при порционном дозировании мономера в реактор.

### ВЫВОДЫ

Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl в растворе толуола. Показано, что наибольшая скорость процесса достигается при мольном отношении компонентов каталитической системы 1:1. Тепловыделение при полимеризации также определяется соотношением компонентов каталитической системы, достигая максимального значения при мольном отношении Al к Ti, равном 1:1.

Установлено, что при полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl в растворе

толуола образующиеся микроструктуры в цепи полимера обусловлены способом дозирования мономера в реактор. Доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса, резко возрастает при дозировании мономера в реактор отдельными порциями, а также синхронно увеличению содержания алюмоорганической составляющей в комплексном катализаторе. Другие факторы, например температура или соотношение компонентов каталитической системы при свободном истечении мономера, не оказывают существенно влияния на содержание микроструктур V в полимере.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
2. Беренц, А.Д., Воль-Эпштейн, А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Дьячковский Ф.С., Ерицян М.Л., Кашире-нинов О.Е., Матиска Б., Мах К., Швестка М., Шилов А.Е. // Высокомолекулярные соединения. – 1969. – Т.А9. – № 3. – С. 543–547.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
5. Вайсберггер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
6. Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
7. Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Фитерер Е.П., Белов Н.В., Огородников В.Д. // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 7. – С 75-78.
8. Qian Y., Dono K., Huang J., Ma H. // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 81. – № 3 – P. 662–666.
9. Pacreau A., Fontanille M. // Makromol. Chem. – 1987. – V. 188. – № 11. – P. 2585–2595.
10. Dono K., Huang J., Ma H., Qian Y. // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V. 77. – № 14 – P. 3247–325
11. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.