

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА МЕТОДОМ ЯМР ¹H-СПЕКТРОСКОПИИ

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

Методом ЯМР ¹H-спектроскопии исследованы комплексы TiCl₄ с эфирами метакриловой и акриловой кислот. Установлено, что полученные комплексы не способны полимеризоваться под действием каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl, а при совместной полимеризации с непредельными компонентами жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья образуют модифицированные нефтеполимерные смолы.

Ключевые слова: комплексы, тетрахлорид титана, эфиры метакриловой и акриловой кислот, ЯМР ¹H-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

С целью расширения ассортимента нефтеполимерных смол (НПС) для более полного и качественного удовлетворения требованиям различных отраслей промышленности одним из перспективных направлений в настоящее время следует считать разработку и внедрение новых видов НПС и, прежде всего, модифицированных. Наиболее перспективным способом получения модифицированных НПС является метод введения полярных сомономеров в исходное сырье – ненасыщенные фракции жидких продуктов пиролиза и дальнейшая их каталитическая полимеризация. В качестве исходного сырья для синтеза НПС используются не отдельные мономеры, а сложные смеси неполимеризующихся углеводородов с мономерами (стирол, α-метилстирол, винилтолуолы, инден, циклопентадиен, дициклопентадиен, изопрен и др.), которые активны при каталитической (катионной) полимеризации [1, 2]. Полярные мономеры, имеющие электроноакцепторные заместители (акрилаты, метакрилаты), выбранные в данной работе в качестве модифицирующих мономеров, полимеризуются по анионному механизму и способны образовывать комплексы с галогенидами металлов [3, 4].

Наиболее распространенными катализаторами ионной полимеризации являются кислоты Льюиса – SnCl₄, ZnCl₂, AlCl₃, TiCl₄ и др. Кроме того, инициаторами многих процессов ионной полимеризации являются донорно-акцепторные комплексы, или процессы протекают через промежуточные стадии их образования [5]. В связи с этим целью данной работы является исследование комплексов тетрахлорида титана с эфирами ненасыщенных карбоновых кислот методом ЯМР ¹H-спектроскопии и получение модифицированных нефтеполимерных смол с их участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве акриловых мономеров взяты метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), *изо*-бутилметакрилат (*изо*-БМА), бутилакрилат (БА) и гексилакрилат (ГА). ММА, БМА и *изо*-БМА использовали в виде товарных продуктов квалификации «ч». БА и ГА синтезировали реакцией этерификации бутилового или гексилового спирта акриловой кислотой в присутствии серной кислоты. Перед каждым синтезом мономеры очищали перегонкой. В качестве исходной фракции жидких продуктов пиролиза взята фракция С₉ ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», выкипающая в интервале температур 130-190 °С. Сополимеризацию фракции С₉ и акриловых мономеров проводили под действием каталитической системы: тетрахлорид титана (ТХТ) и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), взятых в эквимолярном соотношении, при температуре 80 °С в течение 120 минут. Концентрация ТХТ равнялась 2 %. Каталитический комплекс дезактивировали оксидом пропилена. Выделение смолы из реакционной массы проводили осаждением в этанол.

ЯМР ¹H-спектры снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Брукер» в CDCl₃.

Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам [6].

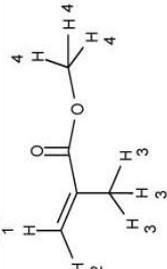
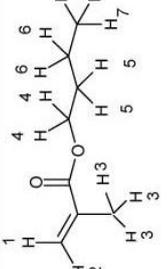
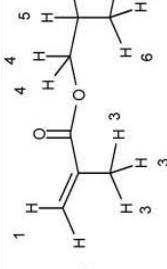
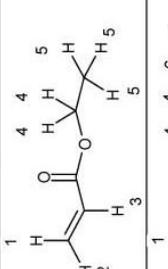
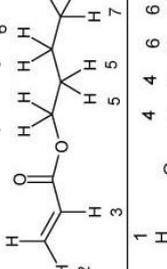
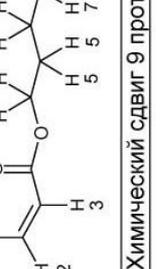
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов исследуемых мономеров проводили методом их смешения с ТХТ в определенном мольном соотношении. На образование донорно-акцепторного комплекса указывает изменение окраски реакционной массы при этом.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА
МЕТОДОМ ЯМР ¹H-СПЕКТРОСКОПИИ

Таблица 1

Значения химических сдвигов протонов акриловых мономеров и их комплексов с тетрахлоридом титана мономер-ТХТ состава 2 : 1

Структурная формула мономера	Вещество	Значения химических сдвигов δ протонов, м. д.						
		1	2	3	4	5	6	7
	Метилметакрилат	5,487	6,028	1,872	3,679	-	-	-
	Комплекс	5,827	6,444	1,999	4,044	-	-	-
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса (Δδ)	0,340	0,416	0,127	0,365	-	-	-
	Бутилметакрилат	5,469	6,024	1,870	4,078	1,570	1,340	0,902
	Комплекс	5,794	6,459	1,971	4,501	1,662	1,361	0,939
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса (Δδ)	0,325	0,435	0,101	0,423	0,092	0,021	0,037
	изо-Бутилметакрилат	5,485	6,047	1,922	3,869	1,945	0,91	0,91
	Комплекс	5,876	6,529	2,050	4,339	2,095	0,998	0,998
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса (Δδ)	0,391	0,482	0,128	0,470	0,150	0,088	0,088
	Этилакрилат	6,330	5,731	6,065	4,152	1,226	-	-
	Комплекс	6,721	6,202	6,655	4,546	1,399	-	-
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса (Δδ)	0,391	0,471	0,503	0,394	0,173	-	-
	Бутилакрилат	6,400	5,803	6,137	4,134	1,581	1,383	0,916
	Комплекс	6,671	6,141	6,602	4,441	1,648	1,385	0,916
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса (Δδ)	0,271	0,338	0,465	0,307	0,067	0,002	0,000
	Гексилакрилат	6,381	5,781	6,119	4,127	1,263	1,263	0,848*
	Комплекс	6,669	6,183	6,660	4,478	1,295	1,295	0,870*
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса (Δδ)	0,288	0,402	0,541	0,351	0,032	0,032	0,022*

*Химический сдвиг 9 протона; 7 и 8 протоны гексилакрилата имеют такое же значение химического сдвига, как и 6 протон.

Таблица 2

Значения химических сдвигов протонов бутилметакрилата и его комплексов с тетрафторидом титана различного состава

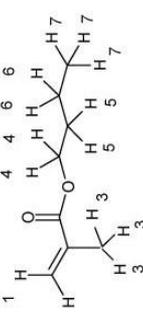
Структурная формула мономера	Вещество	Значения химических сдвигов δ протонов, м. д.						
		1	2	3	4	5	6	7
	Бутилметакрилат	5,469	6,024	1,87	4,078	1,57	1,34	0,902
	Комплекс БМА:ТХТ=1:0,3 (недостаток ТХТ)	5,793	6,434	1,992	4,467	1,717	1,42	0,939
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса ($\Delta\delta$)	0,324	0,41	0,122	0,389	0,147	0,08	0,037
	Комплекс БМА:ТХТ=1:0,5 (2:1)	5,794	6,459	1,971	4,501	1,7	1,383	0,911
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса ($\Delta\delta$)	0,325	0,435	0,101	0,423	0,13	0,043	0,033
	Комплекс БМА:ТХТ=1:1,0	5,981	6,62	2,069	4,632	1,78	1,46	0,976
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса ($\Delta\delta$)	0,512	0,596	0,199	0,554	0,21	0,12	0,098
	Комплекс БМА:ТХТ=1:2,0 (избыток ТХТ)	5,915	6,578	2,043	4,599	1,757	1,45	0,963
	Разность химических сдвигов мономера и комплекса ($\Delta\delta$)	0,446	0,554	0,173	0,521	0,187	0,11	0,085

Таблица 3

Изменение интегральной интенсивности олефиновых протонов при полимеризации комплексов

Соединение	I, %		$C_{ук}, C_{кп}$ %	X, %
	олефиновых протонов	всех протонов		
Комплекс ММА-ТХТ-ММА	2,011	8,110	24,80	–
Продукт полимеризации	2,007	8,380	23,95	3,4
Комплекс БМА-ТХТ-БМА	4,066	14,657	27,74	–
Продукт полимеризации	4,006	15,088	26,55	4,3
Комплекс ЭА-ТХТ-ЭА	3,046	8,477	35,93	–
Продукт полимеризации	3,022	8,779	34,42	4,2
Комплекс БА-ТХТ-БА	5,179	16,233	18,48	–
Продукт полимеризации	5,481	17,048	17,66	4,4
Комплекс ГА-ТХТ-ГА	3,14	105,026	2,98	–
Продукт полимеризации	3,257	117,342	2,77	7,0

В ЯМР 1H -спектре комплекса БМА с ТХТ состава 2 : 1 наблюдается смещение сигналов олефиновых протонов (1, 2) эфира (5,469 и 6,024 м. д.) в область слабых полей (5,794 и 6,459 м. д.). Аналогичное смещение химических сдвигов олефиновых протонов наблюдается в спектрах комплексов ТХТ с другими эфирами. Данные о химических сдвигах протонов эфиров и их комплексов с ТХТ представлены в табл. 1, из которой видно, что при образовании комплекса эфира с достаточно сильным электроноакцептором ТХТ наблюдается смещение сигналов олефиновых протонов 1, 2 эфиров метакриловой кислоты и протонов 1, 2, 3 эфиров акриловой кислоты в более слабое поле. Следует также отметить смещение сигнала 4 протона, расположенного в α -положении к кислороду эфирной группы, в слабое поле для всех исследованных эфиров. Поскольку на величину химического сдвига в первую очередь влияет электронная плотность у протона, то полученные результаты свидетельствуют об изменении электронной плотности на двойной связи и атоме кислорода карбонильной группы, т.е. группах

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА МЕТОДОМ ЯМР ¹H-СПЕКТРОСКОПИИ

способных участвовать в реакции комплексообразования с ТХТ. Сигналы олефиновых протонов исходных мономеров в спектрах полученных комплексов полностью отсутствуют. Полученные результаты подтверждают образование комплексов состава эфир–ТХТ–эфир, подобного описанному в литературе [3, 4, 7] комплексу MMA со SnCl₄ и TiCl₄.

На примере БМА были получены комплексы различного состава (при недостатке и избытке ТХТ), в ЯМР ¹H-спектрах которых также замечено смещение сигналов олефиновых протонов в слабое поле (табл. 2). Анализируя данные таблицы, можно заключить, что при недостатке ТХТ в основном образуется комплекс ТХТ–БМА состава 1 : 2, а при избытке ТХТ – состава 1 : 1, что также согласуется с литературными данными [7].

Попытка провести полимеризацию комплексов ТХТ–БМА состава 1 : 2 под действием каталитической системы ТХТ–ДЭАХ, взятых в мольном соотношении 1 : 1, при концентрации ТХТ, равной 2 %, при 80 °С в течение 2 часов не привела к образованию значимых количеств полимера (табл. 3).

Выход продуктов полимеризации (*X*, %), определенный по изменению нормализованной интегральной интенсивности (*I*, %) олефиновых протонов (4,5...6,2 м. д.) в ЯМР ¹H-спектрах и рассчитанный по формуле:

$$X = \frac{(C_{ик} - C_{кп})}{C_{ик}} \cdot 100, \text{ где } C_{ик} - \text{содержание олефиновых протонов в исходном комплексе; } C_{кп}$$

– содержание олефиновых протонов в комплексе после полимеризации, составил 3,4...7,0 % при полимеризации комплексов MMA, БМА, ЭА, БА и ГА с ТХТ.

Таким образом, методом ЯМР ¹H-спектроскопии установлено, что эфиры акриловой и метакриловой кислоты образуют комплексы с ТХТ, не способные полимеризоваться под действием каталитической системы тетрахлорид титана – диэтилалюминий-хлорид.

Изменение электронной плотности двойной связи в комплексах тетрахлорида титана с эфирами метакриловой и акриловой кислот по сравнению со свободными мономерами делает возможным протекание сополимеризации с ненасыщенными мономерами фракции С₉ жидких продуктов пиролиза под действием ТХТ и каталитической системы ТХТ–ДЭАХ. Образование сополимеров подтверждают данные спектральных анализов: появление в ЯМР ¹H-спектрах продуктов сополимеризации сигналов с химическим сдвигом 3,7 м. д. (в случае использования MMA)

или 4,1 м. д. (для других эфиров), свойственных метиленовым протонам, расположенным в α-положении к кислороду эфирной группы и наличие в ИК-спектрах характеристических полос поглощения в области 1130...1135 см⁻¹, связанных с участием в колебании полярной эфирной группы C–O–C, и полосы в области 1720...1725 см⁻¹, характеризующей валентные колебания карбонильной группы. Выход продуктов сополимеризации представлен в табл. 4.

Таблица 4

Выход продуктов сополимеризации фракции С₉ и акриловых мономеров

Мономер	MMA	БМА	ЭА	БА	ГА
Выход, %	40	41	44	44	45

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом ЯМР ¹H-спектроскопии установлено, что эфиры акриловой и метакриловой кислоты образуют комплексы с ТХТ состава эфир–ТХТ 2:1, а при избытке ТХТ состава 1:1. Полученные комплексы не способны полимеризоваться под действием катионных катализаторов. Поляризация двойной связи молекулы эфира в результате комплексообразования делает возможным протекание сополимеризации полученных комплексов с активными мономерами фракции С₉ жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья с образованием модифицированных нефтеполимерных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Дувакина Н.И., Чуднова В.М., Белгородская К.В., Шульгина Э.С. Химия и физика высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие. – Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1984. – 284 с.
3. Вацулик П. В. Химия мономеров. – М.: Иностранная литература, 1960. Т. 1. – 738 с.
4. Гурьянова Е. Н. // Успехи химии. – 1968. – Т. XXXVII, – № 11. – С. 1981-2002.
5. Ерусалимский Б. Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. – Л.: Наука, 1970. – 288 с.
6. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высш. школа. 1987. – 264 с.
7. Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Словохотова Н. А. // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37. – С. 303-307.