

# ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ C<sub>9</sub>

В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Ю.Б. Варакина

*Сополимеризацией непредельных компонентов фракции C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза с винилбутиловым эфиром под действием катализаторов четыреххлористый титан, диэтилалюминийхлорид и каталитической системы четыреххлористый титан - диэтилалюминийхлорид получены модифицированные нефтеполимерные смолы. Показано, что полученные смолы обладают улучшенными адгезионными, прочностными и эластическими свойствами.*

*Ключевые слова: модифицированные смолы, сополимеризация, винилбутиловый эфир, тетрагидрохлорид титана, диэтилалюминийхлорид*

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие нефтехимической промышленности требует поиска новых путей квалифицированного использования жидких продуктов пиролиза (ЖПП), образующихся при производстве низших олефинов. Одним из направлений рационального использования побочных продуктов является получение нефтеполимерных смол (НПС) полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в жидких продуктах пиролиза. Нефтеполимерные смолы представляют значительный интерес в качестве полимеров, позволяющих заменить ряд ценных продуктов, растительного происхождения или более ценных синтетических продуктов, имеющих большое значение в промышленности [1].

Для получения смол с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками проводят модификацию реакционноспособными соединениями, содержащими кроме ненасыщенных связей другие функциональные группы. В качестве модифицирующих агентов для неполярных смол используют, как правило, полярные соединения –  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные алифатические или ароматические кислоты и их ангидриды: малеиновая, фумаровая, фталевая, акриловая, метакриловая кислоты, акрилонитрил и малеиновый ангидрид [2, 3]. При этом свойства нефтеполимерных смол могут значительно зависеть от используемых иницирующих или каталитических систем и изменяться в широких пределах.

Известно, что винилбутиловый эфир (ВБЭ) полимеризуется преимущественно гетеролитически по катионному механизму с образованием жидких вязких продуктов, используемых как загустители [4, 5]. В данной работе в качестве модифицирующего агента был выбран ВБЭ. Поэтому целью данного исследования является получение модифи-

цированных нефтеполимерных смол с полярной группой на основе фракции C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза и винилбутилового эфира и изучение влияния типа и концентрации катализатора на выход и свойства сополимера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи выбрана фракция C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», выкипающая в интервале температур 130-190 °С.

В качестве модифицирующего агента взят винилбутиловый эфир с температурой кипения 93,8 °С в количестве 10 %. Перед каждым синтезом мономер очищали перегонкой.

Сополимеризацию фракции C<sub>9</sub> и ВБЭ проводили под действием катализаторов: TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в соотношении 1:1, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl при температуре 80 °С в течение 180 минут. Количество Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl взято равным количеству Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в каталитической системе TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl (1:1, моль). Деактивацию катализатора осуществляли оксидом пропилена.

Выделение смол из реакционной массы проводили удалением непрореагировавших углеводородов.

Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катионная полимеризация модифицирующего агента – винилбутилового эфира в среде растворителя (50 %-ный раствор ксилола) в условиях получения нефтеполимерных смол (80 °С, 180 минут, концентрация катализатора TiCl<sub>4</sub> 2%) под действием ката-

## ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ С<sub>9</sub>

лизаторов TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в мольном соотношении 1:1, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl приводит к получению полимеров с выходом 35, 34 и 50 %, соответственно, что указывает на более высокую активность Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в выбранных условиях.

Ранее было показано, что полимеризация исходной фракции С<sub>9</sub> под действием Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl приводит к получению полимера с выходом 15 % [7]. Зависимость выхода нефтеполимерной смолы, при сополимеризации фракции С<sub>9</sub> с 10 % ВБЭ под действием Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl от продолжительности реакции представлена на рисунке 1, выход сополимера в этом случае составил 10...11 %, что значительно ниже ожидаемого, исходя из выхода продуктов при полимеризации фракции С<sub>9</sub> и ВБЭ под действием Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl.

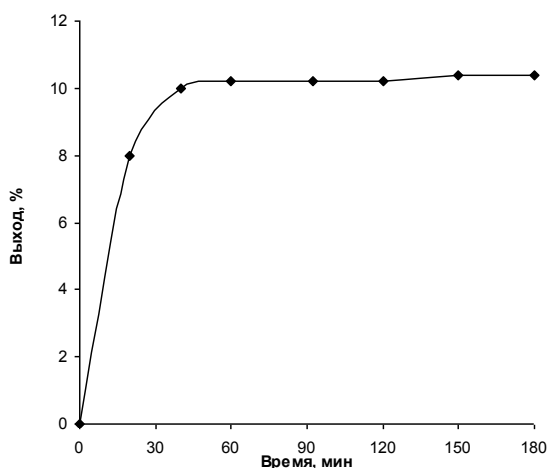


Рисунок 1. Зависимость выхода НПС, полученных сополимеризацией С<sub>9</sub> с ВБЭ под действием Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, от продолжительности реакции

Зависимость выхода смол, полученных сополимеризацией фракции С<sub>9</sub> с 10 % ВБЭ при разных концентрациях TiCl<sub>4</sub>, от продолжительности реакции представлена на рисунке 2.

Как видно из приведенных данных (рис. 2) выход сополимера увеличивается с увеличением концентрации инициатора. Следует отметить, что при продолжительности реакции 60...70 минут достигается практически максимальный выход смол, который с дальнейшим увеличением продолжительности реакции существенно не изменяется.

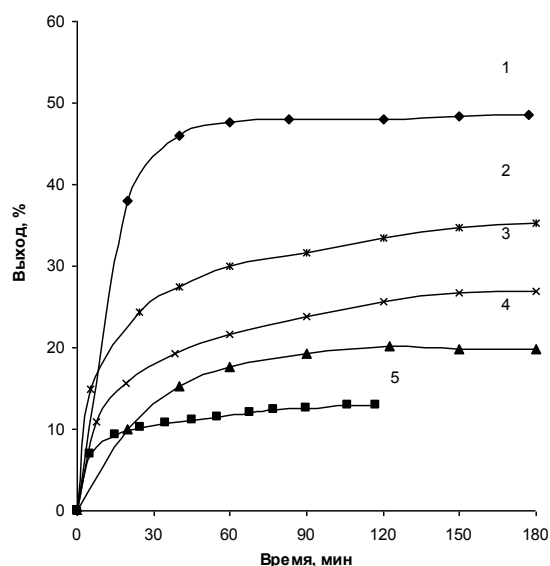


Рисунок 2. Зависимость выхода НПС, полученных сополимеризацией С<sub>9</sub> с ВБЭ под действием TiCl<sub>4</sub>, от продолжительности реакции, концентрация TiCl<sub>4</sub>: 1 – 10 %, 2 – 5 %, 3 – 3 %, 4 – 2%, 5 – 1 %

Исходя из этого (рисунок 2) зависимость выхода сополимера от концентрации инициатора можно представить следующим образом (рисунок 3).

Полученные результаты (рисунок 3) свидетельствуют о том, что увеличение концентрации катализатора TiCl<sub>4</sub> до 5 % приводит к увеличению выхода смол, а при дальнейшем увеличении концентрации вдвое не наблюдается пропорционального роста выхода сополимера.

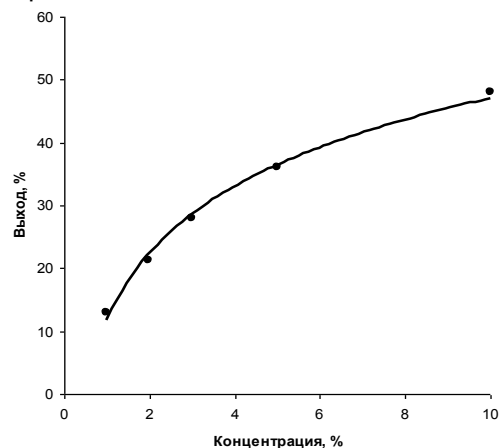


Рисунок 3. Зависимость выхода сополимера от концентрации TiCl<sub>4</sub>

Свойства модифицированных смол представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства смол, полученных сополимеризацией C<sub>9</sub> с ВБЭ под действием TiCl<sub>4</sub> и Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl

Свойства смол, полученных при сополимеризации				
Концентрация катализатора				
Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl, %	TiCl <sub>4</sub> , %			
1,3	2	3	5	10
Цвет, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>				
100	900	1100	1400	Более 1400
Прочность при ударе, см				
3	4	5	5	5
Прочность при изгибе, мм				
12	2	3	3	3
Твердость, см				
0,4	1	1,2	1,2	1,2
Адгезия, балл				
1	1	2	2	2
количество Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl, эквимольное количеству TiCl <sub>4</sub> (2 %)				

Из таблицы 1 видно, что покрытия на основе смол, полученных сополимеризацией модифицированных ВБЭ фракций под действием Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, имеют более низкие прочностные свойства и твердость, но лучший цвет. Следует отметить, что при использовании TiCl<sub>4</sub> образуются более темные смолы, причем с увеличением концентрации тетрахлорида титана смолы темнеют, уменьшается эластичность и адгезия, но повышается прочность и твердость.

Ранее было показано, что использование каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl при полимеризации непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза приводит к выходу, превышающему суммарный выход смол при применении индивидуальных катализаторов TiCl<sub>4</sub> и Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl [7]. Использование в качестве катализатора каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в мольном соотношении 1:1 при сополимеризации фракции C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза и винилбутилового эфира также привело к увеличению выхода сополимеров по сравнению с катализаторами TiCl<sub>4</sub> и Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в отдельности, что согласуется с литературными данными. Однако выход сополимера по сравнению с немодифицированной смолой (50 %) несколько ниже (20 %). На рисунке 4 представлена зависимость выхода смол, полученных сополимеризацией фракции C<sub>9</sub> с 10 % ВБЭ под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, от продолжительности реакции. С увеличением концентрации TiCl<sub>4</sub> в каталитической системе TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl до 5 %, выход увеличивается и достигает 38 %, что незначительно превышает выход смолы,

полученной под действием индивидуального катализатора TiCl<sub>4</sub> той же концентрации.

Таким образом, использование TiCl<sub>4</sub> и каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl позволяет получать модифицированные смолы с выходом 34...38 % в течение 60 минут.

Изменение условий сополимеризации оказывает прямое влияние на свойства сополимеров. Свойства нефтеполимерных смол, полученных сополимеризацией фракции C<sub>9</sub> ЖПП с винилбутиловым эфиром под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl представлены в таблице 2.

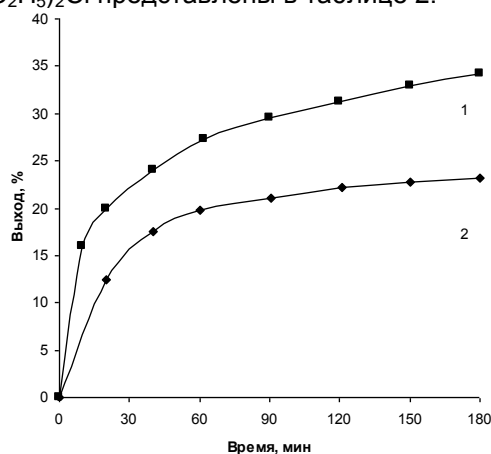


Рисунок 4. Зависимость выхода НПС, полученных сополимеризацией C<sub>9</sub> с ВБЭ под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, от продолжительности реакции, концентрация TiCl<sub>4</sub>: 1 – 5 %, 2 – 2 %

Таблица 2

Свойства смол, полученных (со)полимеризацией C<sub>9</sub> с ВБЭ под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в соотношении 1:1

Свойства смол, полученных при сополимеризации		
Концентрация катализатора TiCl <sub>4</sub> , %		
2	2	5
Цвет, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>		
300	400	900
Прочность при ударе, см		
3	5	5
Прочность при изгибе, мм		
10	2	1
Твердость, см		
0,8	1	1,2
Адгезия, балл		
3	1	1
*полимеризация C <sub>9</sub>		

Как видно из представленных данных, сополимеризация фракции C<sub>9</sub> с винилбутиловым эфиром под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl приводит к полу-

## ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ C<sub>9</sub>

чению смол с улучшенными прикладными характеристиками по сравнению с немодифицированной смолой: адгезия, прочность, твердость. Следует отметить, что увеличение концентрации катализатора TiCl<sub>4</sub> в каталитической системе TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl ухудшает цвет.

При сравнении свойств данных покрытий (табл.2) с покрытиями, полученными, сополимеризацией фракции C<sub>9</sub> с винилбутиловым эфиром под действием TiCl<sub>4</sub> и Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl (табл.1), наблюдается улучшение всех исследуемых характеристик.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сополимеризацией непредельных компонентов фракции C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза с винилбутиловым эфиром получены модифицированные НПС, выход которых зависит от типа и концентрации катализатора и составляет 11 ... 48 %. Установлено, что использование каталитической системы TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол приводит к максимальному выходу за 60 минут. Пленки, политые из растворов синтезированных смол, обладают более высокой адгезией

и эластичностью по сравнению с немодифицированными НПС и смолами, полученными с использованием катализаторов TiCl<sub>4</sub> и Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в отдельности. Увеличение концентрации катализатора свыше 5 % не приводит к значительному выходу и улучшению свойств модифицированных смол.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. - М.: Химия. 1988. – 168 с.
2. Ермилова Т. А., Могилевич М. М., Буданов Н. А. // ЛКМ и их применение. 1991. – № 2. – С. 3-5.
3. Сутягин В.М., Бондалетов О.В., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Григорьева О.Н. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – т.52 – № 5. – С. 98-101.
4. Коршак В. В. Мономеры. – М.: Иностран. лит. 1953. – 270 с.
5. Коршак В. В. Технология пластических масс. – М.: Химия. 1976. – 608 с.
6. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высш. школа. 1987. – 264 с.
7. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. // Известия ТПУ. Химия и химическая технология. 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101-105.

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИНДЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

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

*Исследована сополимеризация дициклопентадиена и индена в растворе толуола под действием тетрахлорида титана. Полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что инден является более активным мономером в изучаемой сополимеризации, причем как дициклопентадиен, так и инден в изучаемой системе образуют гомополимеры. Показано, что структура сополимеров дициклопентадиена с инденом определяется более активным мономером – инденом. В частности это приводит к тому, что молекулярная масса образцов сополимеров с преобладающим содержанием индена растет.*

*Ключевые слова: сополимеризация, тетрахлорид титана, дициклопентадиен, инден, константы сополимеризации, молекулярно-массовое распределение, турбидиметрия*

### 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].