

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИНИБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ C₉

чению смол с улучшенными прикладными характеристиками по сравнению с немодифицированной смолой: адгезия, прочность, твердость. Следует отметить, что увеличение концентрации катализатора TiCl₄ в каталитической системе TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl ухудшает цвет.

При сравнении свойств данных покрытий (табл.2) с покрытиями, полученными, сополимеризацией фракции C₉ с винилбутиловым эфиром под действием TiCl₄ и Al(C₂H₅)₂Cl (табл.1), наблюдается улучшение всех исследуемых характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сополимеризацией непредельных компонентов фракции C₉ 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 TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl 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 TiCl₄ и Al(C₂H₅)₂Cl 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].

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 сополимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена (ДЦПД) с инденом (ИН), присутствующим практически во всех фракциях жидких продуктов пиролиза. В качестве катализатора использовали тетрахлорид титана.

Из литературы [3] известно, что ДЦПД и инден легко вступают в реакцию сополимеризации с винильными мономерами, содержащимися в различных фракциях жидких продуктов пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики реакции сополимеризации ДЦПД с инденом 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 (ЛТ-300 ООО «ТЕРМЭК-И», г. Томск).

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

Инден очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при давлении ~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/см³ использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с TiCl₄ проводили в боксе с инертной атмосферой.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре СИМЕКС ФТ 801. Рентгенофлуоресцентный анализ полученных образцов сополимеров проводили на приборе QUANT'X.

Сополимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях TiCl₄, ДЦПД и индена равных соответственно 9,0·10⁻³, 0,146...1,17 и 0,171...1,37 моль/л соответственно. 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, °C.

Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс сополимеризации ДЦПД с инденом начинается с образования комплексного соединения TiCl₄ с 1...8 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку катализатора. Образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на термометрической кривой резким скачком температуры в начальный момент сополимеризации. TiCl₄ имеет электронодефицитный центральный атом, который при взаимодействии с π -электронами непредельных или ароматических соединений приводит к возникновению слабого π -комплекса. Для образования активной частицы, способной инициировать сополимеризацию, обычно необходимо наличие другой, способной к ионизации молекулы. Для того, чтобы сам π -комплекс мог вызвать инициирование, нужно, чтобы он перегруппировался в изомерный карбокатион. Этому способствуют ДЦПД или инден, которые частично вытесняют толуол из сольватной оболочки TiCl₄ вплоть до образования титаноценовых соединений различной структуры [8, 9], инициирующих сополимеризацию:



СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИНДЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Интенсивное выделение тепла при сольватации TiCl_4 затрудняет интерпретацию начальных участков кривых сополимеризации ДЦПД и индена, однако исследования, проведенные при низких концентрациях TiCl_4 , показали, что в системе происходит «медленное» иницирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [10].

Активная частица образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке тетрахлорида титана, вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое иницирование). В пользу прямого присоединения TiCl_4 к мономеру свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полимера. На рисунке 1 приведена рентгенограмма, из которой следует, что в полимере содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

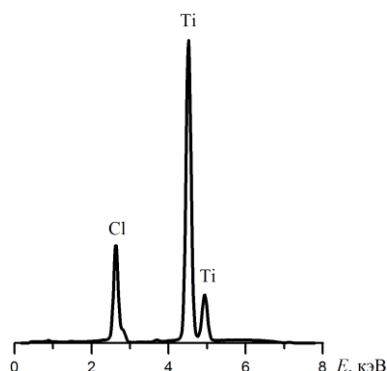
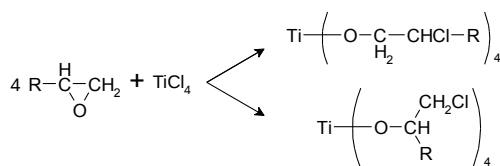


Рисунок 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца сополимера ПДЦПД с инденом, полученного под действием TiCl_4 в растворе толуола

Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор TiCl_4 — окись пропилена (ОП), при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации TiCl_4 с образованием алкоксидов титана, неактивных в катионной полимеризации



Для определения константы скорости роста цепи для каждого опыта рассчитывали наблюдаемую константу реакции первого порядка графическим способом, поскольку в

адиабатическом реакторе термометрическая кривая одновременно является и кинетической кривой при небольшом перепаде температур.

Полученная полулогарифмическая кривая изображена на рис. 2 и представляет собой типичную зависимость для реакции первого порядка, а наблюдаемые константы скорости полимеризации определяются тангенсом угла наклона этой прямой к оси абсцисс.

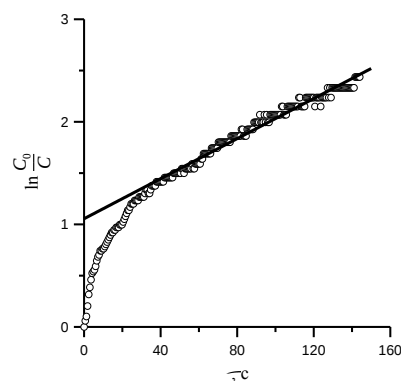


Рисунок 2. Сополимеризация ДЦПД (0,439 моль/л) с инденом (0,857 моль/л) под действием ТХТ (0,009 моль/л)

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации инициатора $[P^*] \cong [I]_0$, константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_H / [I]_0,$$

где k_H — наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, с^{-1} ; $[I]_0$ — начальная концентрация TiCl_4 , моль/л.

Анализируя полученные термометрические кривые, мы предполагаем, что при сополимеризации ДЦПД с инденом реализуются все варианты присоединения мономеров к растущей частице, что хорошо объясняет вид полученных термометрических кривых.

Для расчета кривой состава сополимера нормировали значения наблюдаемых констант скорости сополимеризации относительно значения наблюдаемой константы скорости полимеризации ДЦПД.

Данные для расчета состава сополимера приведены в табл. 1.

На рис. 3 представлена кривая состава сополимеризации дициклопентадиена с инденом, построенная по данным табл. 1.

Таблица 1.

Относительные константы скорости сополимеризации ДЦПД с инденом при концентрации катализатора 0,009 моль/л

Образец	Сдцпд, моль/л	Син, моль/л	Мдцпд	Мин	k_n, c^{-1}	$k_{отн}$
ПИН	0	1,372	0	1	—	—
ДИН1	0,146	1,200	0,109	0,891	0,0014	0,0420
ДИН2	0,293	1,029	0,222	0,778	0,0032	0,0960
ДИН3	0,439	0,857	0,339	0,661	0,0060	0,1818
ДИН4	0,586	0,686	0,461	0,539	0,0109	0,3268
ДИН5	0,732	0,514	0,587	0,413	0,0148	0,4449
ДИН6	0,879	0,343	0,719	0,281	0,0205	0,6175
ДИН7	1,025	0,171	0,857	0,143	0,0275	0,8274
ПДЦПД	1,172	0	1	0	0,0333	1,0000

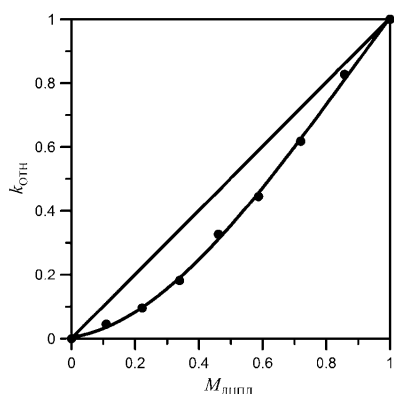


Рисунок 3. Кривая состава сополимера

По кривой состава сополимера методами Файнемана-Росса, Келена-Тюдеша и Езриелева-Брохиной-Роскина рассчитали константы сополимеризации ДЦПД (r_1) и индена (r_2) под действием $TiCl_4$, значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения констант сополимеризации

Метод определения	r_1	r_2	Коэффициент корреляции R
Файнемана-Росса правый	0,97	2,91	0,98
Файнемана-Росса левый	1,20	3,31	0,98
Файнемана-Росса средний	1,09	3,11	—
Келена-Тюдеша	1,09	3,15	0,97
Езриелева-Брохиной-Роскина	1,06	2,95	0,98

Полученные значения констант свидетельствуют о том, что, хотя оба мономера хорошо присоединяются к растущим частицам обоих видов (r_1 и $r_2 > 1$), все-таки инден является более активным мономером в изучаемой системе ($r_2 > r_1$).

Определение молекулярно-массового распределения полученных образцов сополимеров турбидиметрическим методом проводили на установке, описанной ранее [11].

Полученные кривые турбидиметрического титрования сополимеров можно сравнивать по параметру γ , причем кривые, имею-

щие γ близкие к нулю, относятся к полимерам с более высокой молекулярной массой. Соответственно кривые, имеющие значение γ близкие к единице относятся к полимерам с более низкой молекулярной массой (табл. 3).

Таблица 3

Результаты турбидиметрического титрования образцов сополимеров

Образцы	$m_{дцпд}$	γ
ПИН	0	0,480
ДИН1	0,0420	0,544
ДИН2	0,0960	0,535
ДИН3	0,1818	0,573
ДИН4	0,3268	0,585
ПДЦПД	1	0,620

Расположение кривых турбидиметрического титрования образцов сополимера ДЦПД с инденом на рис. 4 соответствует возрастанию доли индена в сополимере табл. 3.

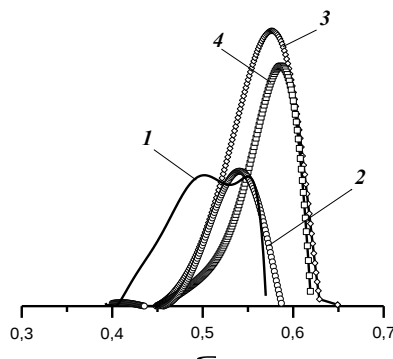


Рисунок 4. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования образцов сополимера дициклопентадиена с инденом: 1 – ДИН1; 2 – ДИН2; 3 – ДИН3; 4 – ДИН4

Построив зависимость объемной доли осадителя γ данных образцов от содержания дициклопентадиена в сополимере (рис. 5) можно заключить, что с увеличением содержания последнего молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров смещается в область более низких молекулярных масс.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИНДЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

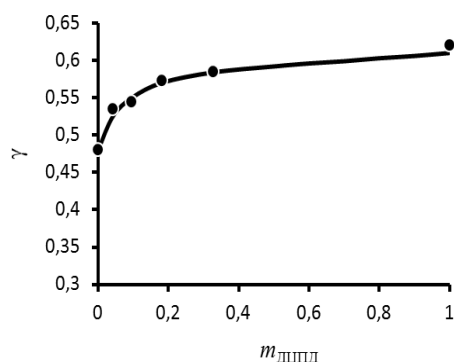


Рисунок 5. Зависимость объемной доли осадителя от содержания ДЦПД в сополимере

Действительно, при прочих равных условиях молекулярная масса образующегося полииндена немного превышает такой же показатель полидициклопентадиена. Более того, на одной из кривых турбидиметрического титрования четко зафиксировано появление второго пика, соответствующего гомополимеру индена (кривая 1 на рис. 4). Остальные кривые турбидиметрического титрования (рис. 5) имеют более пологое плечо в области меньших значений γ .

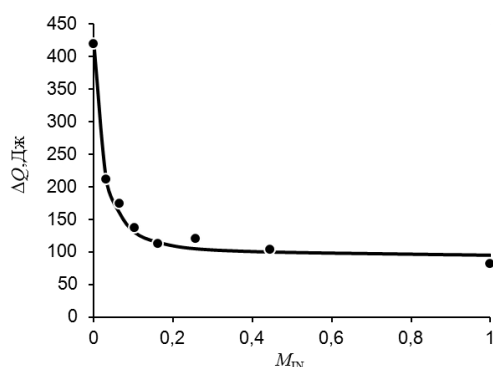


Рисунок 6. Зависимость суммарного тепловыделения при сополимеризации ДЦПД с инденом от содержания последнего в исходной смеси мономеров

На рис. 6 приведена зависимость суммарного тепловыделения в реакторе, рассчитанного по уравнению, приведенному в [6] от содержания индена в исходной смеси мономеров при сополимеризации ДЦПД с инденом в растворе толуола под действием тетрахлорида титана. Из данных, приведенных на рис. 6, следует, что с ростом содержания индена в исходной смеси мономеров тепловыделение в реакторе снижается, поскольку теплота полимеризации чистого индена ниже, чем ДЦПД [12, 13].

На рис. 7 приведены ИК-спектры сополимера ДЦПД с инденом и гомополимера индена.

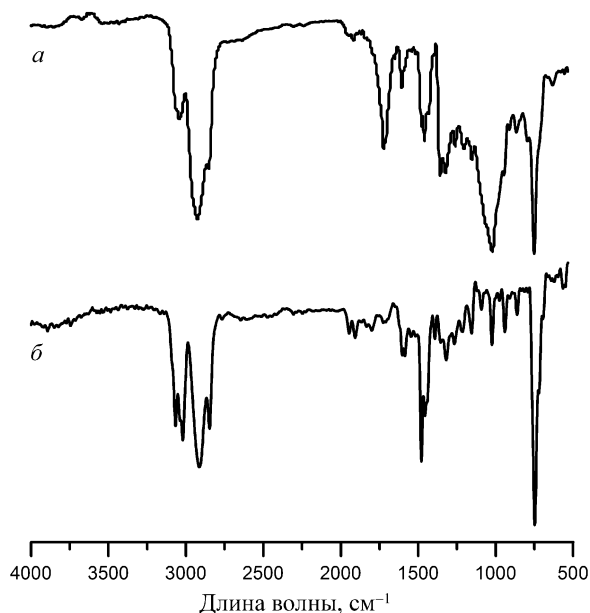


Рисунок 7. ИК-спектры сополимера ДЦПД с инденом ДИН-3 (а) и гомополимера индена (б), полученных в толуоле под действием TiCl_4

Анализ полос в приведенных ИК-спектрах показал, что сополимер обогащен звеньями индена (700, 1459, 1605, 2914 и 3020 см^{-1}). Кроме того в нем присутствуют интенсивные пики карбонильных (1720 см^{-1}) и эфирных (1050 см^{-1}) групп, образующихся при окислении на воздухе ненасыщенных связей в звеньях, состоящих из ДЦПД.

ВЫВОДЫ

Рассчитаны наблюдаемые константы скорости сополимеризации индена и дициклопентадиена под действием ТХТ. Построена кривая состава сополимера из которой установлено, что инден является более активным мономером в изучаемой сополимеризации ($r_{\text{ИН}} = 3,15$, $r_{\text{ДЦПД}} = 1,09$).

Исследовано молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров турбидиметрическим методом. Показано, что структура сополимеров дициклопентадиена с инденом определяется более активным мономером – инденом. В частности это приводит к тому, что с ростом содержания дициклопентадиена в исходной смеси мономеров молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров смещается в область более низких молекулярных масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц, А.Д., Воль-Эпштейн, А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бырдина Н.А. // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. А21. – № 2. – С. 108–112.
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. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
6. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 65–68.
5. Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, А.А. Романова. // Изв. Томского политехнического университета, 2009, Т.314, №3, с.106–111.
6. J. Cano, P. Gomez-Sal, G. Heinz, G. Martinez, P. Royo. // Inorganica Chimica Acta, 2003, V.345, P.15–26.
7. J. Pinkas, A. Lyčka, P. Sindelar, R. Gyepes, V. Varga, J. Kubišta, M. Horaček, K. Mach. // J. Mol. Catalysis. A: Chemical., 2006, V.257, P.14–25.
8. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
9. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. // Известия Томского политехнического университета, 2009, Т. 314, № 3, С. 100–105.
10. 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, № 7, С. 75–78.
11. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–379.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $TiCl_4$

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

Изучены закономерности полимеризации стирола под действием комплексного катализатора на основе $TiCl_4$ в растворе толуола. Скорость полимеризации стирола в растворе толуола под действием комплексного катализатора $TiCl_4 : (C_2H_5)_2AlCl$ в мольном соотношении 1 : 1 подчиняется кинетическому уравнению первого порядка практически до полного исчерпания мономера. Показано, что наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых. Найдено, что эффективность инициирования данной каталитической системой равняется 0,8.

Ключевые слова: полимеризация, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, стирол, константы роста цепи, молекулярная масса, тепловой эффект, компьютерное моделирование

ВВЕДЕНИЕ

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. Нефтеполимерные смолы – дешевые и доступные полимеры, обладающие ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочестойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Интерес к нефтеполимерным смолам обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природ-

ных продуктов [1, 2]. Синтез нефтеполимерных смол осуществляют полимеризацией непредельных соединений углеводородных фракций. При этом огромное значение имеет подбор оптимальной каталитической системы, обеспечивающей достижение максимально возможной конверсии мономеров. Наибольшее распространение в промышленности в процессах катионной полимеризацией получили каталитические системы на основе тетрахлорида титана (ТХТ) [3].

Изучение кинетических закономерностей химических стадий процесса получения нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса полимеризации. Наибо-