

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, Т.В. Синявина, О.В. Бондалетов, В.М. Сутягин

Методом «изомольных серий» с помощью УФ-спектроскопии показано образование комплексов $TiCl_4$ и бутилметакрилата состава 1 : 1 и 2 : 1. Установлено, что полученные комплексы способны инициировать полимеризацию непредельных соединений жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья, приводящую к образованию модифицированных нефтеполимерных смол.

Ключевые слова: комплексы, тетрахлорид титана, бутилметакрилат, УФ-спектроскопия, полимеризация, нефтеполимерные смолы.

ВВЕДЕНИЕ

Особое место среди синтетических заменителей продуктов природного происхождения: растительных масел, канифоли занимают нефтеполимерные смолы (НПС), основной сырьевой базой которых служат отходы и побочные продукты нефтехимических производств и прежде всего жидкие продукты пиролиза углеводородов. В настоящее время нефтеполимерные смолы нашли применение в различных отраслях промышленности: шинной и резиновой, лакокрасочной, в производстве бумаги, клеев, древесноволокнистых плит, а также для сокращения расхода инден-кумароновых, фенолформальдегидных и других смол [1].

С целью улучшения физико-механических свойств НПС и расширения областей их использования проводят направленную химическую модификацию нефтеполимерных смол α , β -ненасыщенными карбоновыми кислотами, их эфирами и ангидридами [2]. С этой же целью применяют метод получения модифицированных смол непосредственно в процессе синтеза.

Известно, что все непредельные соединения фракций жидких продуктов пиролиза полимеризуются по катионному механизму, тогда как модифицирующие агенты, такие, как эфиры акриловых кислот, активно полимеризуются по радикальному или анионному механизмам и не способны полимеризоваться по катионному механизму. Также известно, что эфиры акриловых кислот образуют комплексы с тетрахлоридом титана (ТХТ), которые использовались в сополимеризации с непредельными соединениями фракций жидких продуктов пиролиза [3].

Целью данной работы является исследование комплексов тетрахлорида титана с

бутилметакрилатом (БМА) методом УФ-спектроскопии и получение НПС с их участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования выбрана фракция C_9 (ООО «Ангарская нефтехимическая компания»), выкипающая в интервале температур 130 – 190 °С. В качестве модифицирующего агента взят бутилметакрилат в количестве 10 % от массы фракции.

Комплексы БМА и ТХТ получали смешением компонентов при мольном соотношении 1 : 1 (ТБ1) и 2 : 1 (ТБ2).

Полимеризацию непредельных соединений фракции C_9 проводили под действием комплексов ТБ1 и ТБ2 при температуре 80 °С в течение 2 ч. Дезактивацию комплекса осуществляли оксидом пропилена при избытке 10 % [2]. Полученные смолы выделяли двумя способами: удалением непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении (НПС_{высушен.}) и переосаждением смолы в осадитель – этанол при соотношении смола : осадитель, равном 1 : 5 (НПС_{пересажд.}).

Синтез немодифицированной НПС проводили полимеризацией непредельных соединений фракции C_9 жидких продуктов пиролиза при температуре 80 °С в течение 2 ч под действием катализатора Циглера-Натта: 2 % ТХТ от массы фракции, мольное соотношение ТХТ : диэтилалюминийхлорид равно 1 : 1.

Выход смол определяли гравиметрическим методом.

Хлороформ очищали от этилового спирта пяти- или шестикратным промыванием половинным количеством дистиллированной воды. Промытый хлороформ сушили над хлористым кальцием и непосредственно пе-

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

ред использованием требуемое количество хлороформа перегоняли [4].

УФ-спектры снимали на УФ-Вид спектрометре Evolution 600. Для этого готовили растворы БМА и ТХТ в хлороформе с концентрацией 0,0017 моль/л и мольным соотношением БМА : ТХТ, равным 1 : 4, 2 : 3, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 4 : 1. Оптическую плотность полученных растворов измеряли в диапазоне длин волн 280 – 400 нм.

ЯМР ^1H -спектры снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Bruker» в CDCl_3 .

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700.

ДТА проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600.

Технические характеристики пленок: адгезия (метод решетчатых надрезов), прочность при изгибе, прочность при ударе, твердость определяли по стандартным методикам [5-8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Смешение бутилметакрилата и тетрагидрохлорида титана приводит к получению окрашенных соединений: при мольном соотношении БМА : ТХТ равном 1 : 1 наблюдается образование твердой, дымящейся массы; при соотношении БМА : ТХТ равном 2 : 1 – однородной вязкой. Образование комплексов подтверждают данные ЯМР ^1H -спектроскопии [9] и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдается смещение полосы поглощения в области 1725 см^{-1} , характеризующей валентные колебания карбонильной группы; смещение полосы поглощения в области $1637,9\text{ см}^{-1}$, характеризующей валентные колебания двойной связи и исчезновение полосы поглощения группы С-О-С (1159 см^{-1}).

Поскольку данные методы не дают однозначного ответа на вопрос о составе комплексов, для определения их состава использовали метод «изомольных серий».

Зависимость оптической плотности (D) от содержания БМА представлена на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют об образовании комплекса БМА – ТХТ состава 1 : 1 и 2 : 1 и подтверждают предположения, сделанные на основе ЯМР ^1H -спектров.

Синтезированные комплексы были опробованы в качестве инициаторов полимеризации непредельных соединений фракции C_9 жидких продуктов пиролиза. Зависимость выхода смол, полученных под действием ТБ1 (НПС $_{\text{C}_9+\text{ТБ}1}$) и ТБ2 (НПС $_{\text{C}_9+\text{ТБ}2}$), от продолжительности процесса

представлена на рис. 2. Как видно, полимеризация под действием комплексов ТБ1 и ТБ2 приводит к выходу 18...23 %, что несколько ниже ранее полученных значений выхода при использовании каталитической системы ТХТ и диэтилалюминийхлорид в синтезе немодифицированных и модифицированных смол (39; 42 %) [2, 3].

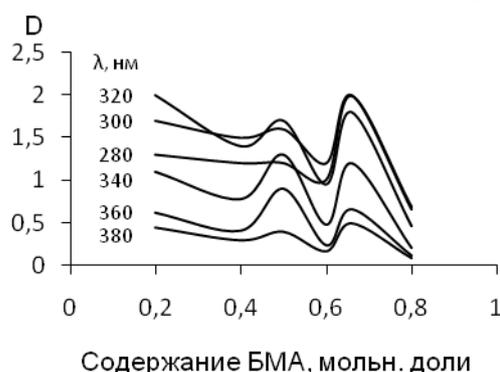


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности от содержания БМА при различной длине волны (λ, нм).

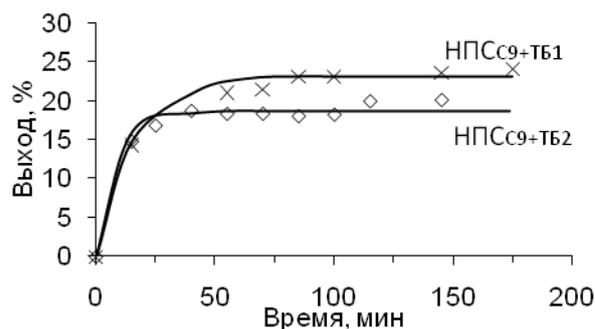


Рисунок 2. Зависимость выхода смол от времени процесса.

Следует отметить, что при продолжительности реакции 50...60 мин достигается практически максимальный выход смол, который с дальнейшим увеличением продолжительности реакции существенно не изменяется.

Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы ТБ1 и ТБ2 самостоятельно способны инициировать полимеризацию непредельных соединений фракции C_9 , приводящую к образованию модифицированных НПС. Увеличение содержания ТХТ (использование комплексов эквимолярного состава) не приводит к значительному увеличению выхода.

Образование модифицированных НПС подтверждают ИК- и ЯМР ^1H -спектры.

Появление полос поглощения эфирных ($1090...1110\text{ см}^{-1}$) и карбонильных (1725 см^{-1}) групп в ИК-спектрах свидетельствует об об-

разовании сополимера фракции С₉ с бутил-метакрилатом, при этом увеличение интенсивности поглощения в указанных областях для НПС_{С₉+ТБ₂} указывает на увеличение количества карбонильных и эфирных групп в смоле.

Результаты исследования состава полученных смол методом ЯМР ¹Н-спектроскопии представлены в таблице 1. Анализ спектров показывает, что модифицированные смолы являются углеводородными ароматическими смолами с низкой неопределенностью, что подтверждается значениями нормализованной интегральной интенсивности ароматических (тип А, 6,3...8,0 м.д.) и олефиновых (тип В, 4,5...6,3 м.д.) протонов. Низкие значения (5,3...6,0 %) нормализованной интегральной интенсивности метильных протонов (тип F, 0,2...1,0 м. д.) свидетельствуют о невысокой разветвленности смол. Протоны типа С (2,1...4,5) соответствуют метиленовым и метиновым протонам в α-положении к кислороду. В этой области присутствуют протоны продукта взаимодействия оксида пропилена и четыреххлористого титана – алкоксида титана, а также метиленовые протоны, расположенные в α-положении к кислороду эфирной группы (С'_{БМА}). Протоны типа С'_{БМА} указывают на наличие в модифицированной смоле звеньев бутилметакрилата.

Полученные смолы после выделения из реакционного раствора переосаждением становятся нерастворимыми в ароматических и хлорированных углеводородах.

Таблица 1

Данные ЯМР ¹Н-спектроскопии

Тип протона (δ, м.д.)	Нормализованная интегральная интенсивность протонов НПС, %			
	НПС _{С₉+ТБ₁}		НПС _{С₉+ТБ₂}	
	высушен.	переосажд.	высушен.	переосажд.
А (6,3...8,0)	18,5	22,8	18,4	22,7
В (4,5...6,3)	4,4	4,6	6,1	4,8
С (2,1...4,5) в т. ч. С' _{БМА} (4,1...4,2)	32,3	32,0	29,7	19,6
Д (1,5...2,1)	28,7	21,6	24,0	39,2
Е (1,0...1,5)	10,1	13,3	16,0	8,4
F (0,2...1,0)	6,0	5,7	5,8	5,3
Σ	100	100	100	100

Исследование термических свойств выполнено с помощью дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Результаты ТГА и ДТА представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 2

Результаты ТГА переосажденных смол

Образец	Интервал температур, °С		
	20...280	280...500	500...600
	Потеря массы, %		
НПС _{С₉+ТБ₁}	13,6	68,4	18,0
НПС _{С₉+ТБ₂}	12,5	67,5	20,0

Таблица 3

Результаты ДТА переосажденных смол

Образец	Экзотермический пик, °С	Эндотермический пик, °С
НПС _{С₉+ТБ₁}	146,1	403,2
НПС _{С₉+ТБ₂}	146,8	398,4

На первом этапе (20...280 °С) происходит деструкция кислородсодержащих групп: карбонильной и простой эфирной, что сопровождается потерей массы образца 12,5..13,6 % (табл. 2). Интенсивная термодеструкция соответствует интервалу 280–500 °С, при этом потеря массы составляет 67,5...68,4 %. Содержание остаточной массы, представляющей собой закоксованную смолу и продукты разложения каталитического комплекса, составляет 18,0...20,0 %.

Наличие на кривых ДТА (табл. 3) экзотермического пика в области 146...147 °С подтверждает предположение о протекании процессов структурирования смол и сшивки по двойной связи.

Из реакционных растворов смол были получены покрытия, свойства которых определены по стандартным методикам и представлены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства полученных покрытий на основе НПС

Свойства	НПС _{С₉}	НПС _{С₉+ТБ₁}	НПС _{С₉+ТБ₂}
Адгезия, балл	4	2	1
Твердость, кг	0,2	0,4	0,6
Прочность при изгибе, мм	20	20	2
Прочность при ударе, см	4	3	3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Из таблицы 4 видно, что в результате введения полярной группы мономера наблюдается улучшение адгезионной стойкости смол и твердости нефтеполимерных покрытий. Прочность при ударе практически не изменяется. При введении большего количества ТХТ (ТБ1) в систему значительно снижается прочность при изгибе.

Таким образом, использование комплекса ТБ1 нецелесообразно, т.к. при незначительном увеличении выхода смол наблюдается существенное ухудшение эластичности покрытий на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен состав комплексов БМА с ТХТ методом УФ-спектроскопии.

Показано, что полимеризация непредельных соединений фракции C_9 под действием комплексов приводит к получению модифицированных смол в количестве 18...23 %, образование которых доказано спектральными методами.

Модифицированные смолы превосходят немодифицированные по ряду показателей: адгезия, твердость и прочность при изгибе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2004. – Т. 47. – № 1. – С. 127 – 130.
3. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Тюменцева И.В. // Ползуновский вестник, 2009. – № 3. – С. 24-28.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
5. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии
6. ГОСТ Р 52740-2007(ИСО 1519:2002) Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг металлического стержня.
7. ГОСТ 4765-73 Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности при ударе.
8. ИСО 6441 Материалы лакокрасочные. Определение твердости по Кнупу по глубине отпечатка сферического наконечника с диаметром наконечника 1мм.
9. Бондалетов О.В. , Бондалетов В.Г. , Сутягин В.М. // Ползуновский вестник, 2010. – Т. 3 – С. 144 – 147.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКОК ВИСМУТА ПРИ $T = 573K$

Л.Н. Бугерко, В.Э. Суровая, Т.Г. Черкасова

Установлено, что оптические свойства наноразмерных пленок висмута толщиной ($d = 3 - 92$ нм) значительно зависят от времени ($\tau = 0,05 - 120$ мин) термообработки при $T = 573K$. Измерены контактные потенциалы для пленок Bi , Bi_2O_3 и фото-ЭДС для систем $Bi - Bi_2O_3$. Построена диаграмма энергетических зон систем $Bi - Bi_2O_3$. Предложена модель термического превращения пленок Bi , включающая стадии адсорбции кислорода, перераспределения носителей заряда в контактном поле $Bi - Bi_2O_3$ и формирования оксида висмута (III).

Ключевые слова: наноразмерные пленки висмута, термообработка, спектроскопия, гетеропереходы.

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в них под действием различных факторов, представляет значительный интерес. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает висмут. Висмут благодаря комплексу положительных свойств (пластичность, сравнительно низкая темпе-

ратура плавления (544 К) и довольно значительная температура кипения (1833 К), невысокая агрессивность к конструкционным материалам в сочетании с химической стойкостью и пожарной безопасностью, наименьшая токсичность из всех тяжелых металлов и др.) широко применяется во многих областях науки, техники, промышленности [1 - 5].

Однако в атмосферных условиях висмут термодинамически неустойчив и поэтому при контакте с окружающей средой подвергается