

МОДИФИКАЦИЯ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Как видно из рисунка 2, зависимость логарифма вязкости от обратной температуры линейна. Расчётные значения эффективной энергии активации вязкого течения для каждого исследуемого пека приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергии активации вязкого течения на начальном участке (E_a)

Пек	Температура размягчения, °С	E_a , кДж/моль
ПС-1	66	49,73
ПС-1М	69	43,58
ПС-2-1	133	118,32
ПС-2М-1	137	115,57
ПС-3	193	200,04
ПС-3М	200	186,94

Энергия активации вязкого течения у модифицированных пеков ниже, чем у немодифицированных, несмотря на то, что их температура размягчения несколько выше. Это объясняется изменением условной вязкого течения связующего при повышении температуры в связи с участием в нем образующихся структурных составляющих пека и углеродных нанотрубок.

ВЫВОДЫ

Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала

уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязкотекучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hepburn C. Polyurethane Elastomer, Applied Science Publishers, London, 1982.
2. Calvert P. // Nature, 1999, 399, 210.
3. M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, Adv. Mater., 1999, 11, 937.
4. H. Xia, Q. Wang and G. Qiu, Chem. Mater., 2003, 15, 3879.
5. T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Awad, W. Harris and J. Douglas, Macromol. Rapid Commun., 2002, 23, 761.
6. S.H. Qin, D.Q. Oin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera // J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 170.
7. Andrews, R., Jacques, D., Rao, M., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J., & Haddon, R. (2003). Nanotube Nanocomposites Carbon Fibers. Applied Physics Letters, 75, 9, 1329-1331.
8. Lewis 1C (1984) Journal de Chimie Physique 81:751
9. Каменноугольный пек/ В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. –М.: Металлургия. 1981. - 210с.
10. Fitzer E., Manocha L.M. (1998) - Carbon reinforcements and carbon/carbon composites / Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. p.29.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКРИЛОНИТРИЛОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, Е.А. Кустова, О.В. Бондалетов, В.М. Сутягин

Установлена возможность получения модифицированных нефтеполимерных смол полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза фракции C_9 под действием комплексов $TiCl_4$ и акрилонитрила, образование и состав которых доказаны с помощью ЯМР 1H - и УФ-спектроскопии.

Ключевые слова: тетрахлорид титана, акрилонитрил, комплексы, ЯМР 1H -спектроскопия, УФ-спектроскопия, полимеризация, нефтеполимерные смолы.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие лакокрасочной промышленности неразрывно связано с использованием значительных объемов пленкообразующих смол, для получения которых расходуются дефицитные продукты природного происхождения
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

дения, в частности растительные масла. В связи с этим поиск новых синтетических пленкообразующих смол имеет исключительную важность [1].

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 (ЖПП) и дальнейшая их каталитическая полимеризация [2].

Ранее была показана возможность радикальной сополимеризации жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья с акрилонитрилом [3], а также возможность образования тройных сополимеров стирола с дивинилом и акрилонитрилом, пригодных в качестве пленкообразующих веществ в лакокрасочной промышленности [4]. Также известны способы получения смол с полярной группой методом катионной полимеризации. Так, сополимеризацией непредельных соединений фракции С₉ ЖПП, основным мономером которой является стирол, с метилметакрилатом в присутствии каталитических систем Циглера-Натта были получены НПС с улучшенной адгезией и эластичностью [5].

Цель данной работы – получение модифицированных акрилонитрилом нефтеполимерных смол методом катионной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования выбрана фракция С₉ ООО «Ангарская нефтехимическая компания». В качестве модифицирующего агента взят акрилонитрил (АН) в количестве 10 % от массы фракции. Перед каждым синтезом фракцию С₉ и АН очищали простой перегонкой.

Комплексы акрилонитрила и тетрахлорида титана (ТХТ) получали при непосредственном смешении компонентов при комнатной температуре и мольном соотношении 1 : 1 и 2 : 1.

Полимеризацию мономеров фракции С₉ ЖПП проводили при 80 °С в течение 2 ч, в присутствии комплексов АН и ТХТ, комплексы дезактивировали окисью пропилена.

Выделение смолы из реакционной массы проводили двумя способами: удалением непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении (НПС_{выс.}) и осаждением в этанол при соотношении смола : этанол равном 1 : 5 (НПС_{перес.}).

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

УФ-спектры записывали на УФ-Вид спектрометр Evolution 600. Растворы АН и ТХТ готовили в хлороформе с концентрацией 0,0017 моль/л и мольном соотношении АН : 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. Хлороформ предварительно очищали путем пятикратной промывки водой, осушки и перегонки [6].

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в таблетках KBr.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600.

Выход смол находили гравиметрическим методом.

Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что тетрагалогениды титана дают с соединениями кислорода комплексы различной конфигурации и состава [8]. Для системы ТХТ – АН также имеются сведения о возможности образования комплексов [9].

Нами были исследованы соединения, полученные при смешении ТХТ и АН в мольном соотношении 1 : 1 (ТА1) и 1 : 2 (ТА2). При эквимолярном соотношении компонентов образуется дымящаяся твердая масса, которая при увеличении содержания АН превращается в вязкую маслянистую жидкость. Значения химических сдвигов протонов в молекуле АН и соединениях ТА1 и ТА2 представлены в таблице 1. В ЯМР ¹H-спектрах полученных соединений отсутствуют сигналы протонов свободного мономера, что подтверждает устойчивость образующихся комплексов.

Как видно, в ЯМР ¹H-спектрах комплексов наблюдается смещение в слабое поле сигналов олефиновых протонов АН (табл. 1), причем более значительное смещение характерно для комплекса ТА1.

Состав комплексов определили методом «изомольных серий» с помощью УФ-спектроскопии. Зависимости оптической плотности (D) от содержания АН в растворе (рис. 1) свидетельствуют об образовании комплексов АН : ТХТ состава 1 : 1 и 2 : 1 и

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКРИЛОНИТРИЛОМ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

подтверждают результаты ЯМР ¹H-спектроскопии (таблица 1).

Таблица 1

Значения химических сдвигов протонов в молекуле АН и комплексах АН - ТХТ

Вещество	Значения химических сдвигов δ протонов, м.д.	
	3a	4a
АН	5,621	6,126
Комплекс ТА2	5,847	6,451
$\Delta\delta^*$	0,226	0,325
Комплекс ТА1	5,885	6,512
$\Delta\delta^*$	0,264	0,386

*Разность химических сдвигов протонов мономера и комплекса

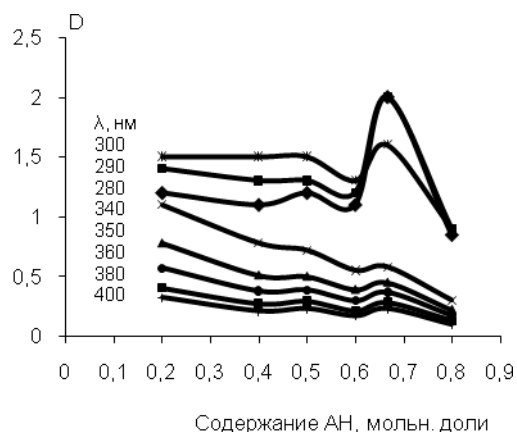


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности от содержания АН при различной длине волны (λ, нм).

Полученные комплексы использовали в синтезе модифицированных НПС. Полимеризация мономеров фракции С₉ в присутствии 10 % АН, взятого в виде комплексов ТА1 и ТА2, приводит к образованию смол (НПС_{С₉+ТА1}, НПС_{С₉+ТА2}) с выходом 50...65 % в течение 20 мин (рис. 2). Замена комплекса ТА2 на ТА1, т.е. увеличение ТХТ в составе комплекса, способствует увеличению выхода смол.

Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы самостоятельно инициируют полимеризацию мономеров фракции С₉.

Исследование состава полученных смол выполнено методом ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

Появление полосы поглощения группы – CN (2230...2240 см⁻¹) в ИК-спектрах смол

свидетельствует об образовании модифицированных акрилонитрилом НПС.

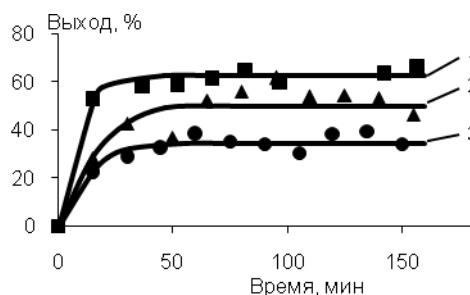


Рисунок 2. Зависимость выхода НПС от продолжительности реакции: 1 – НПС_{С₉+ТА1}; 2 – НПС_{С₉+ТА2}.

На основе ЯМР ¹H-спектров рассчитана нормализованная интегральная интенсивность протонов различных типов (таблица 2).

Таблица 2

Данные ЯМР ¹H-спектроскопии нефтеполимерных смол

Тип протона, δ (м.д.)	Нормализованная интегральная интенсивность протонов НПС, %			
	НПС _{С₉+ТА1}		НПС _{С₉+ТА2}	
	выс.	переос.	выс.	переос.
A (6,3...8,0)	18,4	23,2	18,9	25,7
B (4,5...6,3)	2,1	2,0	9,2	7,7
C (2,1...4,5)	36,0	32,6	37,9	23,9
D (1,5...2,1)	26,1	29,5	20,1	30,9
E (1,0...1,5)	13,4	12,7	9,7	7,3
F (0,2...1,0)	4,0		4,2	4,5
Σ	100	100	100	100

Данные ЯМР ¹H-спектроскопии показывают, что модифицированные смолы являются ароматическими с низкой неопределенностью, что подтверждается нормализованной интегральной интенсивностью ароматических (тип А, 6,3...8,0 м.д.) и олефиновых (тип В, 4,5...6,3 м.д.) протонов. Низкие значения (4,0...4,5 %) нормализованной интегральной интенсивности метильных протонов (тип F, 0,2...1,0 м.д.) свидетельствуют о невысокой разветвленности смол. Наибольшая интенсивность соответствует метиленовым и метиленовым протонам, расположенным в α -положении к бензольному кольцу (тип С, 2,1...4,5 м.д.), а также метиленовым прото-

нам парафинов и нафтенос (тип Е, 1,0...1,5 м.д.) (табл. 2).

Исследование термических свойств выполнено с помощью термогравиметрического и дифференциально-термического методов анализа, результаты которых представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 3

Результаты ТГА нефтеполимерных смол

НПС _{пересос.}	Интервал температур, °С		
	20...250	250...500	500...600
	Потеря массы, %		
НПС _{С9+ТА1}	9,7	63,9	26,4
НПС _{С9+ТА2}	9,6	54,3	36,1

Таблица 4

Результаты ДТА нефтеполимерных смол

НПС _{пересос.}	Экзотермический пик, °С	Эндотермический пик, °С
НПС _{С9+ТА1}	–	414,8
НПС _{С9+ТА2}	152,8	387,1

При нагревании пересажденных образцов до 250 °С потеря массы незначительна: 9,6 ... 9,7 %, что, вероятнее всего, происходит из-за отрыва нитрильной группы и удаления высококипящих компонентов. При нагревании выше 250 °С происходит термодеструкция смолы, при этом потеря массы для пересажденных образцов составляет 54,3 ... 63,9 %. Содержание остаточной массы, представляющей собой закоксованную смолу и продукты разложения каталитического комплекса при температуре 600 °С, – 26,4 ... 36,1 %.

Наличие на кривых ДТА экзотермического пика в области 150 °С подтверждает предположение о протекании процессов сшивки и структурирования; эндотермический пик в области температур 380 – 410 °С указывает на интервал наиболее интенсивной деструкции образцов.

Модифицированные НПС (НПС_{С9+ТА1} и НПС_{С9+ТА2}) теряют растворимость после выделения из реакционного раствора. Поэтому непосредственно из реакционных растворов методом полива были получены покрытия, свойства которых, определенные по стандартным методикам, в сравнении со свойствами покрытий на основе немодифицированной смолы (НПС_{С9}), представлены в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, прочность при ударе и твердость нефтеполимерных покры-

тий практически не изменяются по сравнению с немодифицированной смолой. Адгезия улучшается для всех покрытий на основе модифицированных смол, а прочность при изгибе – только в случае использования комплекса ТА2.

Таблица 5

Свойства пленок НПС

НПС	Адгезия, балл	Твердость, кг	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см
НПС _{С9}	4	0,2	20	4
НПС _{С9+ТА1}	2	0,2	20	3
НПС _{С9+ТА2}	2	0,2	1	3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектральными методами установлена возможность образования комплексов акрилонитрила с тетрахлоридом титана и определен состав комплексов (1 : 1; 2 : 1 (мольн)).

Полимеризация мономеров фракции С₉ ЖПП в присутствии комплексов акрилонитрила с тетрахлоридом титана приводит к получению модифицированных смол с выходом 50...65 %, образование которых доказано спектральными методами.

Найдено, что модифицированные смолы обладают улучшенной адгезией и прочностью при изгибе по сравнению с немодифицированными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жечев С. С., Манеров В. Б., Каверинский В. С., Лившиц Р. М. // Лакокрасочные материалы и их примен., 1983. – № 1. – С. 15-20.
2. Бондалетов О.В., Бондалетов В.Г., Сутягин В.М., Бондалетова Л.И., Бочкарев В.В. // Ползуновский вестник, 2010. – № 3. – С. 144-147.
3. Мамедалиев Ю.Г., Исмаилов Р.Г., Мамедалиев Г.М., Алиев С. М., Гасанова Ш.И. // Доклады академии наук Азербайджанской ССР, 1964. – Т. XX. – №3 – С.23-26.
4. Исмаилов В.Г., Алиев С.М., Мамедалиев Г.М., Гасанова Ш.И. // Доклады академии наук Азербайджанской ССР, 1968. – т. XXIV. – №1 – С.11-14.
5. Бондалетов В.Г. Бондалетова Л.И., Акимова Е.В., Сутягин В.М., Бондалетов О.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2008. – №10. – С. 19-23.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир. 1976. – 541 с.
7. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высш. школа, 1987. – 264 с.
8. Харламова Е.Н., Гурьянова Е.Н., Словохотова Н.А. // Журнал общ. химии, 1967. –Т. 37. – С. 303 – 307.
9. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. – Л.: Химия, 1974. – 256 с.