

**В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, О. В. Стоянов,  
Н. В. Емельянова**

## **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА**

*Ключевые слова: полимеризация, жидкие продукты пиролиза, бутилметакрилат, тетрахлорид титана.*

*Полимеризация модифицированных бутилметакрилатом фракций жидких продуктов пиролиза (C<sub>9</sub>, дидециклопентадиеновой, циклопентадиеновой) под действием тетрахлорида титана, исследованная термометрическим методом, приводит к получению олигомерных продуктов, содержащих звенья бутилметакрилата. Установлено, что первой стадией процесса является образование комплекса бутилметакрилата с тетрахлоридом титана, способного инициировать процесс полимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза.*

*Keywords: polymerization, liquid pyrolysis products, butylmethacrylate, titanium tetrachloride.*

*Polymerization of the modified butylmethacrylate fraction of liquid pyrolysis products (C<sub>9</sub>, dicyclopentadiene, cyclopentadiene) under the influence of titanium tetrachloride was investigated thermometric method. As a result, oligomeric products containing butyl methacrylate units were produced. It was established that the first step of the process is the formation of titanium tetrachloride – butylmethacrylate complex. This complex is capable of initiating the polymerization of unsaturated compounds fraction of liquid pyrolysis products.*

### **Введение**

Актуальной задачей современной нефтехимии является получение новых (со)полимеров с реакционноспособными функциональными группами в составе. Наличие таких групп в (со)полимерах позволит подвергать их дальнейшей химической модификации, структурированию и другим полимераналогичным превращениям с целью получения продуктов с заданным комплексом свойств.

Нефтеполимерные смолы (НПС), полученные полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза, согласно элементному составу, химическому анализу функциональных групп, данным ИК- ЯМР- и УФ-спектроскопии, наиболее близки к атактическому полистиролу с дополнительными алкильными и непредельными группами в различных положениях алифатической цепи и ароматических ядер. Раствор НПС в уайт-спирите представляет собой самое неполярное пленкообразующее вещество из всех применяемых натуральных и синтетических олиф. Для того, чтобы приблизить свойства растворов нефтеполимерных смол к свойствам олиф на масляной основе, имеющих в составе гидроксильные, кислотные и сложноэфирные группы и соответственно обладающих универсальной смачивающей способностью, необходимо решить задачу повышения полярности НПС. Поэтому, в связи с возрастающими требованиями к свойствам полимерных материалов, первоочередными задачами являются поиск новых способов получения реакционноспособных полимеров и вовлечение в качестве исходных компонентов сополимеризации новых мономеров.

Введение полярных мономеров в исходные фракции и последующая их каталитическая полимеризация является, на наш взгляд, перспективным способом получения модифицированных нефтеполимерных смол с

улучшенными свойствами и более широкими возможностями использования. После проведения направленной химической модификации НПС могут быть реализованы большие возможности их использования в различных областях техники [1-5]. Изучение механизма сополимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза с полярными мономерами, как правило, не способными полимеризоваться по катионному механизму, и исследование свойств полученных смол будет способствовать более квалифицированным технологическим решениям в области получения модифицированных НПС. Введение полярной группы в структуру смол позволит существенно изменить их свойства и расширить области применения.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование полимеризации модифицированных бутилметакрилатом (БМА) различных фракций жидких продуктов пиролиза под действием тетрахлорида титана TiCl<sub>4</sub> термометрическим методом.

### **Методика и техника эксперимента**

В качестве объектов исследования использовались различные фракции жидких продуктов пиролиза: кубовые продукты ректификационной колонны К-27 установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» (ТУ 2451-178-72042240-2006), фракция C<sub>9</sub> ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (ТУ 2451-321-05742746-97) с температурой выкипания 110-190 °С. Жидкие продукты пиролиза по внешнему виду – прозрачные жидкости от темно-жёлтого до коричневого цвета. Состав фракций: C<sub>9</sub>, дидециклопентадиеновой (ДФ 1) и циклопентадиеновой (ЦФ 1), определенный методом ГЖХ, представлен в табл. 1. Содержание непредельных мономеров во фракциях колеблется в интервале 51,2-83,1 %.

Подготовка технических фракций жидких продуктов пиролиза осуществлялась перегонкой с отделением смолистых веществ (10-15 %). Перегнанная техническая дициклопентадиеновая фракция (фракция ДФ 1) использовалась после 168 ч хранения, а фракция ЦФ 1, также полученная перегонкой технической дициклопентадиеновой фракции и названная циклопентадиеновой, использовалась непосредственно после перегонки.

**Таблица 1 – Состав фракций жидких продуктов пиролиза**

Компоненты	Состав фракций жидких продуктов пиролиза, %		
	С <sub>9</sub>	ДФ 1	ЦФ 1
Циклопентадиен	4,3	4,5	18,2
Бензол	3,0	5,0	5,0
Толуол	8,8	7,8	7,8
Этилбензол	5,7	0,7	0,7
Ксилол	23,7	0,9	0,9
Стирол	16,6	1,0	1,0
Метил-этил-бензол	6,8	0,0	0,0
α-Метилстирол	3,0	1,0	1,0
Дициклопентадиен	20,1	55,8	37,6
Инден	3,2	17,2	17,2
Производные индена	2,3	3,3	3,3
Димер метилциклопентадиена	1,7	4,8	4,8
Неидентифицированные углеводороды	0,8	2,5	2,5
В т.ч. непредельных углеводородов	51,2	83,1	83,1

В качестве модифицирующего агента использовался бутилметакрилат, очищенный от стабилизатора перегонкой под давлением 6,6 кПа.

Кинетика полимеризации модифицированной бутилметакрилата фракции исследовалась при различной концентрации  $TiCl_4$  на установке, позволяющей проводить процесс в адиабатическом режиме [6]. Концентрации вносимых в реакционную массу  $TiCl_4$  и бутилметакрилата выбирались в соответствии с возможностью образования комплексов  $TiCl_4$  и бутилметакрилата мольного состава 1 : 1 или 1 : 2, а также для моделирования системы с недостатком и избытком  $TiCl_4$  по отношению к БМА.

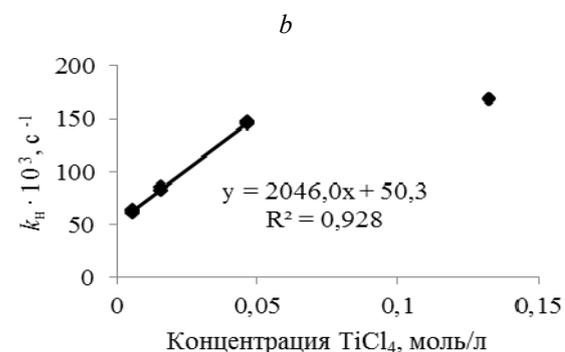
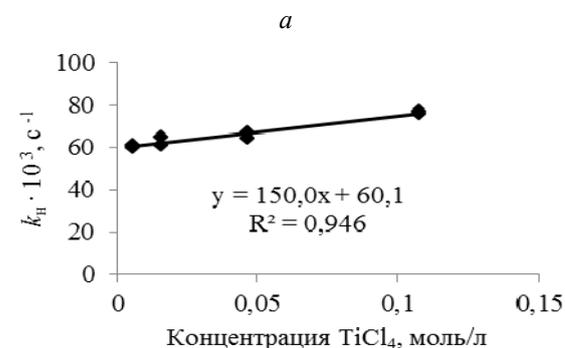
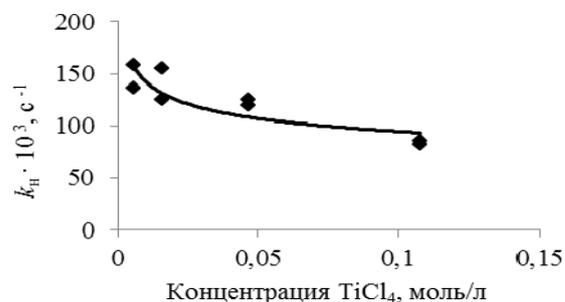
ЯМР  $^1H$ -спектры полученных продуктов записывались на ЯМР-Фурье спектрофотометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» в  $CDCl_3$ , внутренний стандарт – ГМДС, растворитель –  $CDCl_3$ , ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700, образцы готовились в таблетках KBr.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что  $TiCl_4$  является одним из активных катализаторов катионной полимеризации стирола и других мономеров, тогда как эфиры (мет)акриловой кислоты не полимеризуются под действием этого катализатора, но образуют с ним устойчивые комплексы [7]. Нами было показано [8, 9], что в результате комплексообразования, двойная

связь эфира в комплексе становится более электронодефицитной, чем в исходной молекуле мономера, и, следовательно, появляется возможность протекания сополимеризации полученного комплекса с мономерами фракций жидких продуктов пиролиза. Также ранее было показано [10], что процесс сополимеризации индивидуальных мономеров фракций (стирола, индена, дицикло- и циклопентадиена) с БМА протекает через образование комплекса  $TiCl_4$  – БМА мольного состава 1 : 2 и приводит к получению олигомерных продуктов, которые согласно ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектрам содержат в составе звенья БМА.

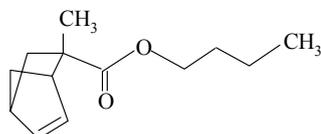
На основании кинетических кривых полимеризации модифицированных бутилметакрилатом фракций С<sub>9</sub>, ДФ 1 и ЦФ 1 под действием  $TiCl_4$  рассчитаны наблюдаемые константы скоростей реакций ( $k_n$ ), зависимости которых от концентрации  $TiCl_4$  представлены на рис. 1.



**Рис. 1 – Зависимости  $k_n$  от концентрации  $TiCl_4$  при полимеризации модифицированной бутилметакрилатом фракции: С<sub>9</sub> (a), ДФ1 (b), ЦФ1 (c)**

Фракция С<sub>9</sub> содержит в своем составе различные мономеры, из которых стирол имеет значительную массовую долю, поэтому наблюдаемая константа скорости полимеризации модифицированной бутилметакрилатом фракции С<sub>9</sub>, протекающая через образование комплекса TiCl<sub>4</sub> и БМА мольного состава 1 : 2 (рис. 1, а), изменяется аналогично  $k_n$  сополимеризации стирола с аналогичным комплексом [10]. В случае полимеризации модифицированной бутилметакрилатом фракции ЦФ 1, содержащей в составе активные мономеры циклопентадиен и инден, наблюдается пропорциональная зависимость  $k_n$  от концентрации TiCl<sub>4</sub> в интервале 0,0056-0,0466 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации TiCl<sub>4</sub> (до 0,1080 моль/л) замечено снижение  $k_n$ , что, вероятно, можно объяснить появлением в реакционной системе контактных ионных пар.

При использовании ДФ 1 концентрация TiCl<sub>4</sub> незначительно влияет на результат, т. е. как при низкой концентрации TiCl<sub>4</sub> (в случае наличия сольватно-разделенных ионных пар в реакционной среде), так и при высокой (наличие контактных ионных пар)  $k_n$  составляет 0,065-0,078 с<sup>-1</sup> (рис. 1, б). Аналогичный результат был получен при использовании дициклопентадиена, взаимодействие которого с комплексом TiCl<sub>4</sub> – БМА идет с высокой скоростью, мало изменяющейся при увеличении концентрации TiCl<sub>4</sub>, с образованием наряду с олигомерными продуктами (тримерами, тетрамерами) малореакционноспособного аддукта следующего строения [10]:



Методом пересадки из реакционных растворов были выделены продукты полимеризации, представляющие желто-коричневые порошки, плохо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах. Выход продуктов растет при увеличении концентрации TiCl<sub>4</sub> и составляет 50-52 % в случае использования фракций С<sub>9</sub> и ДФ 1 и 70-72 % – ЦФ 1 при концентрации TiCl<sub>4</sub> равной 0,108 моль/л. Максимальный выход наблюдается для ЦФ 1, содержащей активные мономеры инден, циклопентадиен и более высокое, чем во фракции С<sub>9</sub>, суммарное содержание мономеров.

Для анализа строения полученных продуктов были определены значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов различного типа ( $I$ , %), т. е. процентное содержание протонов: А – ароматических; В – олефиновых; С – метильных и метиленовых в  $\alpha$ -положении к кислороду эфирной группы или в  $\alpha$ -положении к бензольному кольцу; D – метиновых парафинов и нафтенных; E – метиленовых парафинов и нафтенных; F – метильных. Дополнительно были выделены сигналы протонов типа С' с химическим сдвигом ( $\delta$ ) 4,1-4,2 м. д., принадлежащие

метиленовым протонам в  $\alpha$ -положении к кислороду эфирной группы.

Согласно ЯМР <sup>1</sup>H-спектрам полученные продукты – неперелетные углеводородные смолы с отдельными звеньями бутилметакрилата, на что указывает наличие сигнала протонов метиленовой группы С', связанной с кислородом эфирной группы (4,1-4,2 м. д.). Расчеты значений нормализованной интегральной интенсивности (табл. 2) протонов различного типа ( $I$ , %) показали, что продукты на основе фракции ЦФ 1 имеют более высокую неперелетность, о чем свидетельствует повышенное содержание олефиновых протонов – протонов типа В.

Образование модифицированных смол подтверждают и наличие характеристических полос поглощения в ИК-спектрах выделенных продуктов: в области 1130-1135 см<sup>-1</sup> – полосы поглощения, связанные с участием в колебании полярной эфирной группы С–О–С; полосы поглощения в области 1720-1725 см<sup>-1</sup> определяют валентные колебания карбонильной группы.

**Таблица 2 – Нормализованные интегральные интенсивности протонов в продуктах полимеризации модифицированных бутилметакрилатом фракций жидких продуктов пиролиза**

Тип протонов ( $\delta$ , м. д.)	$I$ (%) протонов	
	ДФ 1	ЦФ 1
А (6,3...8,0)	4,97	0
В (4,5...6,3)	5,73	11,11
С (2,1...4,5), в т.ч. С' (4,1...4,2)	37,10	35,63
	3,42	3,81
D (1,5...2,1)	33,91	34,90
E (1,0...1,5)	13,91	13,77
F (0,5...1,0)	4,38	4,60

Тепловые эффекты сополимеризации фракций С<sub>9</sub>, ДФ 1 и ЦФ 1 с комплексом БМА–ГХТ–БМА, рассчитанные по методике [6], составляют 12,4; 12,0 и 58,4 кДж/моль, соответственно.

Для проверки возможности иницирования полимеризации неперелетных соединений фракций жидких продуктов пиролиза образующимся комплексом TiCl<sub>4</sub> – БМА мольного состава 1 : 2 в аналогичных условиях записаны термометрические кривые полимеризации индивидуальных мономеров (стирола, индена, дициклопентадиена, циклопентадиена) и фракций под действием указанного комплекса (без внесения дополнительного количества TiCl<sub>4</sub>). На основании полученных данных можно заключить, что комплекс мономера (БМА), модифицирующего фракцию, с TiCl<sub>4</sub> выступает в качестве инициатора катионной полимеризации исследуемых мономеров и фракций. Более высокая активность фракций жидких продуктов пиролиза в сравнении с основным мономером, входящим в их состав (С<sub>9</sub> – стирол, ДФ 1 – дициклопентадиен, ЦФ 1 – циклопентадиен), при взаимодействии с комплексом, связана с наличием во фракции

наиболее активного мономера в исследуемом процессе – индена.

### Выводы

На основании исследования термометрическим методом полимеризации модифицированных бутилметакрилатом фракций жидких продуктов пиролиза ( $C_9$ , дициклопентадиеновой и циклопентадиеновой фракций) под действием  $TiCl_4$  показана возможность получения нефтеполимерных смол, включающих звенья бутилметакрилата, т.е. углеводородных смол с функциональными группами.

Установлено, что образующийся в этом процессе комплекс  $TiCl_4$ –БМА мольного состава 1 : 2 способен инициировать процесс полимеризации, который приводит к образованию модифицированных смол.

### Литература

1. К.В. Ермизин, В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков, Л.И. Бондалетова, А.А. Троян, Е.И. Ионова, А.А. Мананкова, В.Н. Манжай, *Хим. промышленность*, **86**, 6, 35-44 (2009).
2. А.Д. Беренц, В.А. Меньшиков, *Хим. промышленность*, **5**, 19-23 (1993).
3. Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов, *Химия и технология нефтеполимерных смол*. Химия, Москва, 1999. 312 с.
4. В.Г. Бондалетов, С.И. Приходько, И.Г. Антонов, К.В. Ермизин, Н.Н. Кузнецов, Е.П. Фитерер, *Пластические массы*, **5**, 48-50 (2004).
5. M.J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian, *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys*, **С 40**, 1, 23-49 (2000).
6. А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Е.И. Ионова, Е.П. Фитерер, А.В. Евдокимов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **12**, 36-39 (2007).
7. Е.Н. Харламова, Е.Н. Гурьянова, Н.А. Словохотова, *Журнал общей химии*, **37**, 303-307 (1967).
8. О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, В.В. Бочкарев, В сб. *Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение*. Вып. 17. Твер. гос. ун-т, Тверь, 2011. С. 254-258.
9. О.В. Бондалетов, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.В. Бочкарев, *Известия ТПУ*, **318**, 3, 92-96 (2011).
10. В.Г. Бондалетов, О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, М.Э. Таванова, В сб. *Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение*. Вып. 18. Твер. гос. ун-т, Тверь, 2011. С. 248-353.

© **В. Г. Бондалетов** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondaletovVG@mail.ru; **Л. И. Бондалетова** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondli@tpu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии пластических масс факультета технологии, переработки и сертификации пластмасс и композитов, КНИТУ, stoyanov@mi.ru; **Н. В. Емельянова** – магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, scorp7my@rambler.ru.

© **V. G. Bondaletov** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, bondaletovVG@mail.ru; **L. I. Bondaletova** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, bondli@tpu.ru; **O. V. Stoyanov** – Dr. Sci. Sciences, Professor, Head. Technology Department of the Faculty of plastics technology, processing and certification of plastics and composites, KNRTU, stoyanov@mi.ru; **N. V. Emelyanova** – graduate student, Department of Technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, scorp7my@rambler.ru.