

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 УФспектроскопии, 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 $TiCl_4$ 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 С9 ОАО «Ангарская нефтехимическая

компания» (ТУ 2451-321-05742746-97) с температурой выкипания 110-190 оС. Жидкие продукты пиролиза по внешнему виду - прозрачные жидкости от тёмно-жёлтого до коричневого цвета. Состав фракций: С9, дициклопентадиеновой (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, %	С9	ДФ 1	ЦФ 1	Циклопентадиен
Бензол	4,3	4,5	18,2	3,0	5,0
Толуол	5,0	5,0	8,8	7,8	7,8
Этилбензол	5,7	0,7	0,7	23,7	0,9
Стирол	16,6	1,0	1,0	6,8	0,0
Метил-этил-бензол	0,0	0,0	3,0	1,0	1,0
Дициклопентадиен	20,1	55,8	37,6	3,2	17,2
Инден	3,2	17,2	17,2	2,3	3,3
Производные индена	2,3	3,3	3,3	1,7	4,8
Неидентифицированные углеводороды	0,8	2,5	2,5	51,2	83,1
В т.ч. непредельных угле-водородов	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 С9, 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. а б с Рис. 1 - Зависимости k_n от концентрации TiCl_4 при полимеризации модифицированной бутил-метакрилатом фракции: С9 (а), ДФ1 (b), ЦФ1 (с) Фракция С9 содержит в своем составе различные мономеры, из которых стирол имеет значительную массовую долю, поэтому наблюдаемая константа скорости полимеризации модифицированной бутилметакрилатом фракции С9, протекающая через образование комплекса TiCl_4 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 цикlopентадиен и инден, наблюдается пропорциональная зависимость k_n от концентрации TiCl_4 в интервале 0,0056-0,0466 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации TiCl_4 (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_4 незначительно влияет на результат, т. е. как при низкой концентрации TiCl_4 (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⁻¹ (рис. 1, b) Аналогичный результат был получен при использовании дициклопентадиена, взаимодействие которого с комплексом TiCl_4 - БМА идет с высокой скоростью, мало изменяющейся при увеличении концентрации TiCl_4 , с образованием наряду с олигомерными продуктами (тримерами, тетрамерами) малореакционноспособного аддукта следующего строения [10]: . Методом переосаждения 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_4 и составляет 50-52 % в случае использования фракций С9 и ДФ 1 и 70-72 % - ЦФ1 при концентрации TiCl_4 равной 0,108 моль/л. Максимальный выход наблюдается для ЦФ 1, содержащей активные мономеры инден, цикlopентадиен и более высокое, чем во фракции С9, 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 α -положении к кислороду эфирной группы или в α -положении к бензольному кольцу; D - метиновых парафинов и нафтенных; Е - метиленовых парафинов и нафтенных; F - метильных. Дополнительно были выделены сигналы

протонов типа С ϕ с химическим сдвигом (δ) 4,1-4,2 м. д., принадлежащие метиленовым протонам в α -положении к кислороду эфирной группы. Согласно ЯМР ^1H -спектрам полученные продукты - неопределенные 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 неопределенность, 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 $^{-1}$ - полосы поглощения, связанные с участием в колебании полярной эфирной группы С-О-С; полосы поглощения в области 1720-1725 см $^{-1}$ определяют валентные колебания карбонильной группы. Таблица 2 - Нормализованные интегральные интенсивности протонов в продуктах полимеризации модифицированных бутилметакрилатом фракций жидких продуктов пиролиза

Тип протонов (δ , м. д.)	I (%)
ДФ 1	6,3...8,0
ЦФ 1 А	4,97
В	4,5...6,3
С	2,1...4,5
С'	4,1...4,2
Д	1,5...2,1
Е	1,0...1,5
Тепловые эффекты	13,91 13,77

сополимеризации фракций С9, ДФ 1 и ЦФ 1 с комплексом БМА-ТХТ-БМА, рассчитанные по методике [6], составляют 12,4; 12,0 и 58,4 кДж/моль, соответственно. Для проверки возможности инициирования полимеризации неопределенных соединений фракций жидких продуктов пиролиза образующимся комплексом TiCl_4 - 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_4). На основании полученных данных можно заключить, что комплекс мономера (БМА), модифицирующего фракцию, с TiCl_4 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 (С9 - 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 (С9, 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.