

Введение Ведущая роль в мировом производстве мономеров принадлежит низшим олефинам - этилену и пропилену. Производство этилена в России составляет 3 млн. т/год и постоянно растет [1]. Основным процессом для производства олефинов является термический пиролиз углеводородов. На установках пиролиза получают продукты, которые являются сырьем для производства пластических масс, синтетических смол, каучуков и синтетических волокон. Вместе с этиленом и пропиленом образуется значительное количество побочных продуктов, которые называются жидкими продуктами пиролиза (ЖПП). Для получения этилена и пропилена преимущественно используют бензин прямой перегонки нефти, а также углеводородные газы, этан, бензин-рафинат платформинга, газойль и другие тяжелые нефтяные фракции, которые требуют дополнительной подготовки. При получении этилена выход ЖПП при пиролизе нефти может достигать 20 % [2], а при пиролизе керосино-газойлевых фракций - 50 % [3]. ЖПП содержат ценные ароматические углеводороды (толуол, бензол, ксилол, стирол, винилтолуол, α -метилстирол, инден, нафталин и др.), алифатические углеводороды (изопрен, пиперилен и др.) и циклоалифатические углеводороды (циклопентадиен, дициклопентадиен и их гомологи). Вследствие этого ЖПП нельзя рассматривать как отходы. Важной технологической задачей является их комплексное использование для получения ценных продуктов. Одним из таких важных продуктов являются нефтеполимерные смолы (НПС), которые нашли применение в изготовлении резиновых смесей, бумаги и клеев, древесноволокнистых плит, адсорбентов, депрессорных присадок, формовочных материалов для производства металлических отливок, лакокрасочных материалов [4-7]. Переработка ЖПП с получением НПС повышает технико-экономические показатели установок по переработке нефтяного сырья, повышает глубину переработки и снижает себестоимость основной продукции. Комплексное использование ЖПП позволяет снизить эксплуатационные расходы при производстве олефинов на 30...40 % [8]. Сырьем для синтеза НПС являются фракции, выделенные из продуктов пиролиза жидкого и газообразного нефтяного сырья, а также некоторые продукты каталитического и термического крекинга [4]. Фракция C9 продуктов пиролиза бензина при ведении пропиленового режима содержит до 50 % полимеризующихся углеводородов. При более жестких условиях пиролиза их содержание может достигать 65 %. С утяжелением сырья пиролиза во фракции C9 уменьшается содержание стирола, ДЦПД и винилтолуолов и возрастает содержание α -метилстирола и индена [2, 9]. Благодаря тому, что НПС похожи на такие продукты, как инден-кумароновые, политерпеновые смолы и канифоль, они способны не только их заменять, но и улучшать свойства композиционных материалов. Так, по водоотталкивающим свойствам НПС превосходят канифоль и поэтому нашли применение в качестве клеящего компонента в целлюлозно-бумажной промышленности [10-15]. НПС, полученные из ЖПП, используются как пленкообразующие материалы и

заменители дефицитных растительных масел в лакокрасочной промышленности [16, 17]. Также НПС широко используются как изоляционные и антикоррозионные покрытия [18-21]. Кроме того, НПС нашли применение как основа депрессорных присадок [22, 23] для снижения температуры застывания, улучшения реологических свойств высокопарафинистых нефтей и предотвращения процесса осадкообразования асфальтосодержащих парафинистых отложений при добыче, транспорте и хранении нефти. PR применяют в качестве стабилизаторов водомасляных эмульсий [24, 25]. В резинотехнической промышленности НПС используются в качестве эффективного мягчителя резиновых смесей [26]. Они могут применяться как пластификаторы и наполнители в полимерных композициях [27, 28]. Таким образом, НПС заменяют дефицитные и дорогостоящие природные компоненты. Процесс получения НПС с помощью радикальной полимеризации получил в нашей стране широкое распространение [2, 9, 29-34], однако имеет ряд серьезных недостатков. За рубежом большинство видов НПС получают при помощи катионной полимеризации. Достоинствами катионной полимеризации является возможность проведения процесса при низких температурах (20...60 °C) и атмосферном давлении, невысокая стоимость катализатора и высокие скорости процесса (от 15 мин до 2 ч), более высокая суммарная конверсия мономеров (до 96,5 %), а выход НПС достигает 60...80 %. Параметры процесса зависят от используемой каталитической системы, которая должна обеспечить достижение максимально возможной конверсии мономеров и требуемых свойств продуктов [35-47]. Большинство известных металлоорганических соединений, имеющих связи металл-углерод типа s-p, относятся к кислотам Льюиса. Эти соединения являются не только одними из наиболее эффективных инициаторов катионной полимеризации винильных мономеров, но и обладают общим каталитическим действием. Объяснить действие иницирующих систем на основе металлоорганических соединений очень трудно. Это вызвано сложностью их собственной структуры и действием примесей, которые часто содержатся в реакционной среде. Основным процесс, протекающий при реакциях иницирования, заключается в образовании активного центра. При взаимодействии винильного мономера с кислотами Льюиса, этот процесс разбивается на несколько равновесных стадий [48-52], которые связаны с образованием активных заряженных частиц и их противоионов. Далее происходит последующее присоединение заряженной пары к мономеру. Обычно начальная равновесная стадия является относительно медленной, в то время как последующая атака активного центра на мономер (иницирование) часто протекает быстро. Ее скорость близка к скорости роста цепи. Мономеры винильного и циклического типов хорошо полимеризуются под действием металлоорганических кислот Льюиса. Суммарной движущей силой реакции олефинов является уменьшение свободной энергии вследствие ликвидации

ненасыщенности при образовании полимерных цепей. Термодинамическая движущая сила при полимеризации циклических мономеров вызвана снижением напряжения цикла при образовании линейных полимерных цепей. Вклад в реакцию могут вносить в разное время как свободные катионные частицы, так и различные ионные пары (или более сильно агрегированные частицы), что зависит от природы растущего катиона и его противоиона, сольватирующей и диссоциирующей способности используемого в реакции растворителя и температуры. Катионная полимеризация характеризуется классическими стадиями: инициирование, рост цепи, обрыв и передача цепи. Наибольший интерес среди катализаторов ионной полимеризации представляют каталитические системы на основе галогенидов металлов. Олигомеризация с их использованием протекает в гомогенной среде. Это позволяет точно контролировать параметры процесса и, соответственно, получать продукты требуемого качества. Однако, ввиду сложности и многокомпонентности состава ЖПП, технология получения НПС при помощи катионной полимеризации находится на таком этапе своего развития, который не позволяет использовать оптимальные технологические параметры для ее осуществления. Кинетика и термодинамика этого процесса, определяющие основные параметры получения нефтеполимерных смол посредством катионной полимеризации под действием каталитических систем на основе галогенидов металлов, являются недостаточно изученными. В связи с этим исследование поведения непредельных компонентов ЖПП путем изучения основных закономерностей гомо-, со- и терполимеризации индивидуальных мономеров, максимально характеризующих компонентный состав фракций ЖПП под действием $TiCl_4$, является актуальным и важным. Полученные данные позволят оценить влияние состава ЖПП на товарные свойства НПС. Экспериментальная часть Дициклопентадиен (ACROS Organics). Содержание основного вещества 95 %. Инден (ТУ 6-09-3254-77) марки «Ч», $T_{кип} = 182,8\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 0,9966\text{ г/см}^3$. Стирол (ГОСТ 10003-90) марки «Ч», $T_{кип} = 145,2\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 0,9096\text{ г/см}^3$. а-Метилстирол (ТУ 38.103679-89) марки «Ч», $T_{кип} = 164\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 0,91\text{ г/см}^3$. п-Винилтолуол (Fluka) $T_{кип} = 170\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 0,914\text{ г/см}^3$. Толуол (ГОСТ 5789-78) марки «ЧДА» сушили кипячением над металлическим натрием и непосредственно перед использованием перегоняли над алюмогидридом лития $LiAlH_4$. Содержание влаги в толуоле не превышало 0,0001 вес. %. $T_{кип} = 110,6\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 0,8669\text{ г/см}^3$. Хлороформ (ГОСТ 20015-88) очищенный, $T_{кип} = 61,15\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 1,478\text{ г/см}^3$. Для очистки встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили над хлоридом кальция и непосредственно перед использованием перегоняли. Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью $1,727\text{ г/см}^3$ ($20\text{ }^{\circ}C$), использовали без дополнительной очистки. Мономеры очищали от стабилизатора промывкой раствором NaOH (20 %), сушили над хлористым кальцием $CaCl_2$ и перегоняли при давлении $\sim 6,6\text{ кПа}$. Рабочие растворы тетрахлорида титана готовили

разбавлением основного компонента абсолютированным растворителем до необходимой концентрации. Все работы с тетрахлоридом титана проводили в боксе (M.Braun Labstar) с инертной атмосферой. Регистрацию хромато-масс спектров проводили на приборе Trace DSQ (колонка BPX5, длина 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, температура испарения 260 °C, скорость газа-носителя 1 мл/с, скорость нагрева 10 °C/мин). ¹H ЯМР-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт - ГМДС. Рентгенофлуоресцентный анализ полученных олигомеров проводили на приборе QUANT'X. Обсуждение результатов

Для изучения кинетики процесса был использован термометрический метод, поскольку при проведении реакции в адиабатических условиях при небольшом перепаде температур термометрическая кривая является одновременно и кинетической кривой [53]. Реактором полимеризации являлся стеклянный сосуд Дьюара объемом 100 мл, снабженный перемешивающим устройством. Регистрацию температуры во времени производили цифровым термометром. Чувствительным элементом датчика являлся миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления на керамической подложке, помещенный в тонкостенный чехол из нержавеющей стали. Электронный термометр имеет цифровой интерфейс для связи с ПЭВМ и соответствующее программное обеспечение, позволяющее производить непрерывную запись термометрических кривых [54]. Полимеризацию мономеров проводили последовательным добавлением диэтилалюминийхлорида в раствор мономера в толуоле. Затем, после стабилизации температурного режима в адиабатическом реакторе, добавляли тетрахлорид титана. Термометрическая кривая фиксировалась от начала добавления компонентов в реактор до окончания реакции дезактивации.

Полимеризация имела первый порядок относительно мономера и протекала до установления равновесия или до полного отсутствия мономера (конец реакции определялся по прекращению выделения тепла в адиабатическом реакторе). Для перехода от шкалы «Температура - Время» (рис. 1) к шкале «Концентрация - Время» (рис. 2) использовали формулу вида [55, 56].

Рис. 1 - Термометрическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($2,25 \times 10^{-3}$ моль/л) в растворе в толуоле

Рис. 2 - Кинетическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($2,25 \times 10^{-3}$ моль/л) в растворе в толуоле

Ввиду большого избытка мономера по отношению к катализатору предполагается, что реакция имеет псевдопервый порядок относительно мономера [57, 58]. Вследствие этого для расчета наблюдаемой константы скорости полимеризации использовали полулогарифмическую кинетическую кривую (рис. 3) [58]. После добавления компонентов каталитической системы в раствор мономера наблюдается резкий подъем температуры, который связан с большим выделением тепла в результате пересольватации. Этот факт отражается на кинетической кривой в виде начального участка, имеющего более

крутой наклон (рис. 3), чем у основной части кривой (полимеризация). По наклону прямолинейного участка полулогарифмической кривой были определены наблюдаемые константы скорости полимеризации непредельных соединений ($\lg \alpha$ на рис. 3). Рис. 3 - Полулогарифмическая кинетическая кривая полимеризации стирола (1,03 моль/л) под действием TiCl_4 ($2,25 \times 10^{-3}$ моль/л) в растворе в толуоле. Подобной обработке подвергали все кинетические кривые, полученные в ходе эксперимента. Выделение большого количества тепла при пересольватации TiCl_4 затрудняет интерпретацию начальных участков кривых полимеризации стирола, однако исследования, проведенные при низких концентрациях TiCl_4 , показали, что в системе происходит «медленное» иницирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [59]. Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке TiCl_4 , 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 полимеров. На рис. 4 приведены соответствующие рентгенограммы, из которых следует, что в полимерах, полученных в этих условиях содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп. а б в Рис. 4 - Рентгенофлуоресцентные спектры образцов олигомеров, полученных под действием TiCl_4 в растворе в толуоле: а) полистирола; б) ПДЦПД; в) полииндена. Однако соотношение интенсивности пиков Cl и Ti на рентгенограммах различно для олигомеров, полученных из различного сырья. Так, на рентгенограммах полистирола и полииндена (рис. 4, а и в) соотношение интенсивности пиков Cl и Ti может свидетельствовать в пользу присоединения избыточного хлора в основную цепь полимера или в ароматическое кольцо. Это предположение подтверждается данными ^1H ЯМР-спектроскопии, из которых следует наличие в структуре образующегося полистирола заместителя в орто-положении бензольного кольца (сигнал при 6,7 м.д.). На рентгенограмме ПДЦПД наоборот, интенсивность пика Ti превышает таковую у пика Cl (рис. 4, б), что может свидетельствовать об образовании на стадии иницирования структур, обедненных Cl, например сэндвич- и полусэндвич-комплексов цикlopентадиена, который в небольшом количестве присутствует в мономере, с TiCl_4 [60-62]. Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений константы роста цепи k_p в зависимости от исходной концентрации мономера [63, 64]. Однако, из полученных данных видно, что основной вклад в значения k_p вносит лишь один из двух типов активных частиц. Мы считаем, что основным видом активных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары. В результате проведенных кинетических исследований олигомеризации замещенных стирола, ДЦПД и индена построены зависимости

наблюдаемых констант скорости реакций псевдопервого порядка от начальной концентрации $TiCl_4$ (рис. 5) и определены значения констант роста цепи на ионных парах, представленные в табл. 1. Как видно из данных рис. 5 и табл. 1, активность компонентов фракции ЖПП возрастает в ряду: инден < дициклопентаден < стирол < α -метилстирол < винилтолуол. Рис. 5 - Зависимости наблюдаемой константы олигомеризации от начальной концентрации $TiCl_4$: 1 - инден, 2 - ДЦПД; 3 - стирол; 4 - α -метилстирол; 5 - винилтолуол. Наличие электронодонорного заместителя как у двойной связи (α -метилстирол), так и в бензольном кольце (винилтолуол) приводит к росту активности мономера в катионной полимеризации по сравнению с незамещенным стиролом. У гомологов стирола этот факт объясняется тем, что донорные заместители в α -положении двойной связи способствуют формированию частичного отрицательного заряда на β -атоме углерода, который вследствие этого, становится более активным в процессе катионной полимеризации. Наличие двух заместителей при двойной связи в индене делает реакционный центр менее полярным и стерически менее доступным, что приводит к резкому падению активности этого мономера в катионной полимеризации. Таблица 1 - Значения олигомеризации различных мономеров под действием $TiCl_4$

Мономер	Концентрация $TiCl_4$, л/(моль·с)	Коэффициент корреляции
Стирол	$7,10 \pm 0,20$	0,99
α -Метилстирол	$8,30 \pm 0,20$	0,99
Винилтолуол	$10,90 \pm 0,30$	0,99
Дициклопентадиен	$4,00 \pm 0,20$	0,99
Инден	$1,64 \pm 0,03$	0,99

Активность растущей частицы в катионной полимеризации винильных мономеров определяется эффективным зарядом на атоме углерода карбониевого иона, образующегося в процессе инициирования и роста цепи. В свою очередь величина эффективного заряда, а, следовательно, и активность растущей частицы, определяется структурой исходных мономеров. Поскольку химические сдвиги в ЯМР-спектрах винильных соединений являются основной характеристикой и также зависят от структуры этих мономеров, то представляет определенный интерес сопоставить их с константой скорости роста цепи олигомеризации, а сами химические сдвиги с расчетными значениями эффективного заряда соответствующего карбониевого иона. Такое сопоставление химических сдвигов в ЯМР 1H - спектрах винильных соединений с расчетными значениями эффективного заряда соответствующего карбониевого иона и величины химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи мономеров с логарифмом константы скорости роста приведены на рис. 6 и 7. Рис. 6 - Связь энергий локализации карбониевого иона с химическим сдвигом протона у β -атома углерода двойной связи мономеров: 1 - винилтолуол; 2 - α -метилстирол; 3 - стирол; 4 - ДЦПД; 5 - инден. Выявлена обратно пропорциональная зависимость между расчетными значениями эффективного заряда соответствующего карбониевого иона и величиной химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи (коэффициент корреляции составил $> 0,99$). Рис. 7 - Зависимость $\ln k_p$ от химического сдвига протона у β -

атома углерода двойной связи мономеров: а - олигомеризация под действием TiCl_4 ; б - олигомеризация под действием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_4$; 1 - винилтолуол; 2 - α -метилстирол; 3 - стирол; 4 - ДЦПД; 5 - инден; 6 - 9 - винилкарбазол. Все расчёты проведены с помощью GAMESS Interface программного пакета ChemBio 3D Ultra в приближении Gaussian 03 Revision D.01 [65] - RHF/6-31G(d,p), Solvet Model - PCM. Основная стандартная процедура заключалась в полной оптимизации геометрии заданной структуры исходного мономера и соответствующего карбониевого иона, образующегося при разрыве двойной связи мономера. Между величиной химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи мономеров и логарифмом константы скорости роста также существует обратная пропорциональная зависимость (рис. 7, коэффициент корреляции 0,97 для олигомеризации под действием TiCl_4). Дополнительным подтверждением правильности полученных корреляций служат данные олигомеризации под действием TiCl_4 9-винилкарбазола - мономера, который образует полимер исключительно по катионному механизму (точка б на прямой а рис. 7). Выводы. Таким образом, из полученных зависимостей видно, что реакционная способность мономеров связана с их строением и определяется электронными эффектами заместителей в мономерах в катионной полимеризации. При катионной полимеризации под действием TiCl_4 изменение скорости, вызванное заместителями, пропорционально величине химического сдвига протонов при β -атоме углерода винильной связи мономеров. Показано, что параметры реакционной способности мономеров, такие, как константа роста цепи, можно определить, воспользовавшись корреляционными соотношениями на основе химических сдвигов протонов при β -атоме углерода двойной связи в ЯМР ^1H -спектрах винильных соединений. Главная ценность этих корреляций состоит в том, что они позволяют для широкого ряда винильных мономеров, имеющих электронодонорные заместители у двойной связи, до проведения экспериментальных исследований оценить значение константы роста цепи при олигомеризации под действием TiCl_4 и, тем самым, обосновать выбор условий проведения процесса.