УДК 678.761.002.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭПОКСИДНЫМИ СМОЛАМИ В СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.Г. Бондалетов, В.Я. Толмачёва, Е.П. Фитерер, А.А. Троян, А.А. Мананкова, Т.В. Петренко*

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: fiterer2000@yandex.ru

В развитие и усовершенствование технологии синтеза нефтеполимерных смол предложен способ дезактивации каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_2Cl$ эпоксидно-диановыми смолами. Полученные нефтеполимерные смолы обладают свойствами, позволяющими рекомендовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

Ключевые слова:
Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, эпоксиды, эпоксидиановые смолы, каталитические системы.

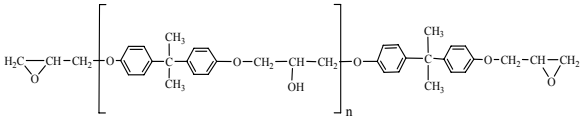
На протяжении многих лет одним из направлений рациональной переработки побочных продуктов пиролиза является выпуск нефтеполимерных смол (НПС). НПС относятся к классу карбоцепных олигомеров, получаемых каталитической или радикальной (инициированной и термической) полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза.

Анализ способов получения НПС каталитической полимеризацией жидких продуктов пиролиза [1] позволяет считать одним из наиболее перспективных метод с использованием систем на основе $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений, таких как $Al(C_2H_5)_2Cl$; $Al(C_2H_5)_3$, $Al(изо\text{-}C_4H_7)_3$ [2]. Однако при явных преимуществах каталитических способов, таких как высокая скорость процесса, низкие температурные режимы, имеется серьезный недостаток – сложность дезактивации катализаторов. Известные методы с использованием щелочей и аммиака являются трудоёмкими и требуют утилизации загрязнённых органическими соединениями подсмольных вод.

В последнее время многие авторы для дезактивации катализаторов предлагают использовать моноэпоксидные соединения – оксиды этилена, пропилена, фенилглицидиловый (ФГЭ), бутилглицидиловый эфиры, эпихлоргидрин [3–5]. В этом случае все продукты дезактивации остаются в составе НПС, что позволяет избавиться от неудобных стадий щелочной нейтрализации. Использование различных эпоксидных соединений позволяет реализовать несколько вариантов дезактивации каталитической системы. При этом существует возможность получения НПС, имеющих в своём составе органосовместимые остатки катализаторов, различным образом влияющие на физико-химические и технические характеристики смол.

Однако оксиды олефинов обладают низкой температурой кипения, вспышки и самовоспламенения и являются, соответственно, объектами повышенной опасности. Другие эпоксидные соединения – глицидиловые эфиры, эпихлоргидрин позволяют получить НПС с улучшенными физико-химическими и техническими характеристиками [6], однако их использование также затруднено вследствие высокой токсичностью и/или высокой стоимости.

В развитие рассматриваемого способа дезактивации в настоящей работе в качестве дезактиваторов были исследованы эпоксидно-диановые смолы ЭД-20, ЭД-16, ЭДП общей структурной формулы:



где n=1, 2.

Данный способ позволит избежать использования соединений с низкой температурой кипения вспышки и самовоспламенения, ликвидировать стадии отстаивания, центрифугирования и осушки и, соответственно, улучшить санитарно-гигиеническую и экологическую обстановку на производстве.

Экспериментальная часть

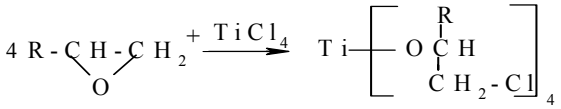
Синтез НПС осуществляли путём каталитической олигомеризации стирольной фракции жидких продуктов пиролиза с пределами выкипания 130...190 °С и суммарным содержанием непредельных соединений, таких как, стирол, α-метилстирол, дициклопентадиен, инден свыше 50 %. В качестве катализаторов использовали как $TiCl_4$ индивидуально, так и в составе каталитической системы $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$ при мольном соотношении 1 : 1. Процесс проводили при температуре 80 °С в присутствии 2 % $TiCl_4$ и соответствующего количества алюминийорганических соединений в течении 180 мин. По окончании синтеза загружали дезактиватор – эпоксидную смолу ЭД-20, ЭДП, ЭД-16 в таком соотношении, чтобы количество эпоксидных групп было эквивалентно суммарному количеству Cl-, C_2H_5 групп при атомах Ti и Al компонентов каталитической системы. Эпоксидные смолы вводили в реакционную массу в виде 60 %-го раствора в ксилоле, окончание процесса дезактивации определяли по обесцвечиванию реакционной массы и достижении pH=7 водной вытяжки из реакционной массы. Были рассмотрены случаи как

со стехиометрическим количеством, так и двукратным избытком эпоксидных соединений.

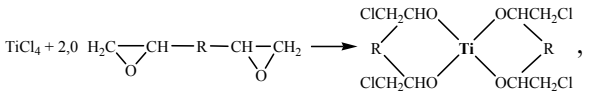
Компонентный состав фракции определяли при помощи газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-80 (пламенно-ионизационный детектор, стальная колонка 0,25 мм×30 м, фаза – полифенилметилсилоксан, азот). ЯМР ^{1}H-спектры НПС записывали на спектрометре «AVANSE AV 300» фирмы «Bruker» с рабочей частотой 300 МГц.

Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78/ИСО 2409, испытание покрытий на водостойкость определяли в течении 24 ч при температуре 20±2 °С по ГОСТ 30693-2000, прочность покрытия на удар определяли по ГОСТ 4765-73, цвет 50 %-го раствора НПС определяли по йодометрической шкале (ИМШ), эластичность плёнок при изгибе определяли с использованием прибора ШГ-1 [7].

Известно [8], что при дезактивации $TiCl_4$ моноэпоксидными соединениями раскрытие цикла происходит по следующей схеме:



Вариант взаимодействия $TiCl_4$ с эпоксидными смолами в процессе дезактивации может быть представлен следующим образом:



либо в виде линейных или сетчатых структур.

На рисунке представлены ЯМР ^{1}H-спектры НПС, полученных с использованием NaOH, ФГЭ и смолы ЭД-20 в качестве дезактивирующих агентов.

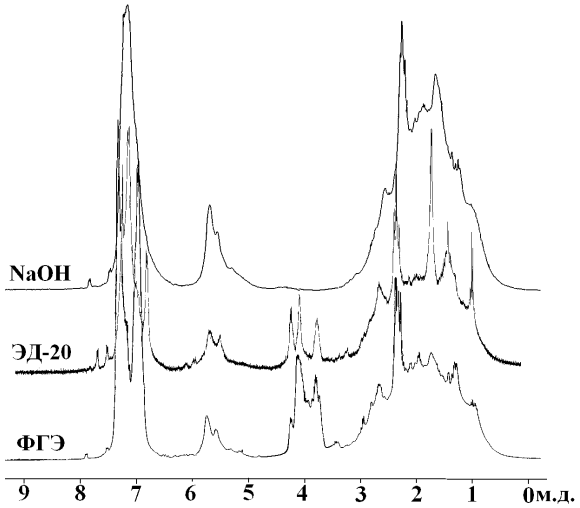


Рисунок. *ЯМР ^{1}H-спектры НПС; $TiCl_4$: $Al(C_2H_5)_2Cl$ (дезактивация различными реагентами)*

Спектры смол, в которых дезактивация катализатора проводилась как моноэпоксидными соединениями, так и эпоксидными смолами, имеют сигналы протонов, характерных для -OCH и -CH_2Cl-групп (3,7...4,4 м.д.). После дезактивации катализатора 20 % водным раствором NaOH с последующими отмывкой дистиллированной водой до pH=7 водной вытяжки, фильтрованием (центрифугированием) и осушки образуются олигомерные продукты, не имеющие в ЯМР ^{1}H-спектре сигналов в области 3,7...4,4 м.д. Очевидно, данную спектральную область можно отнести к области протонов алкоксидных заместителей при атомах Ti и Al (рисунок) и использовать ее как оценочную при качественном анализе НПС.

В таблице представлены характеристики покрытий на основе НПС, полученных при нейтрализации каталитической системы с помощью эпоксидных смол.

Таблица. *Свойства покрытий на основе НПС*

Дезактиватор	Адгезия, балл	Эластичность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Цвет 50 % р-ра НПС по ИМШ
(C_2H_5+Cl) : эпокси-группа =1 : 1				
NaOH	4	25	4	500
ФГЭ	2	20	5	220
ЭД-20	2	5	20	70
ЭДП	2	10	10	70
ЭД-16	3	10	10	70
(C_2H_5+Cl) : эпокси-группа =1 : 2				
ЭД-20	1	3	20	60
ЭДП	2	7	10	60
ЭД-16	1	17	10	60

Из результатов, представленных в таблице, видно, что присутствие эпоксидиановых смол в НПС и увеличение их содержания приводит к улучшению эластичности пленок, повышению адгезии и снижению цветности в отличие от образцов, дезактивированных моноэпоксидными соединениями. Следует также отметить, что все плёнки влаго- и водостойкие, имеют однородную поверхность без посторонних включений. Очевидно, что свойства полученных НПС мало зависят от типа выбранной эпоксидиановой смолы.

Таким образом, результаты исследований процесса дезактивации каталитических систем на основе тетрахлорида титана и алюминийорганических соединений показали высокую эффективность применения эпоксидиановых смол. Их использование взамен моноэпоксидных соединений позволяет планировать технологические решения, обеспечивающие повышение безопасности процесса синтеза НПС в целом при улучшении их технических показателей и способности к применению в лакокрасочных материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 106–112.
2. Пат. 2079514 РФ. МПК[6] C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Г.Л. Сухих, В.Г. Бондалетов, В.М. Марейчев, Л.И. Бондалетова. Заявлено 07.04.1994; Опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14.
3. Пат. 2218358 РФ. МПК[7] C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол. Способ получения нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов, С.И. Приходько, И.Г. Антонов, Л.И. Бондалетова, А.А. Мананкова, М.О. Мухина. Заявлено. 05.08.2002; Опубл. 10.12.2003, Бюл. № 34.
4. Капуцкий Ф.Н., Мардыкин В.П. и др. Синтез нефтеполимерной смолы методом катионной полимеризации фракции C_9 // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 6. – С. 1024–1026.
5. Пат. 2140427 РФ. МПК[6] C08F 236/04. Способ получения плёнкообразующего / А.Г. Сахабутдинов, Д.Х. Сафин, В.П. Погребцов, Т.Г. Бурганов, З.А. Абзалин, С.Н. Антипов. Заявл. 21.08.1998; Опубл. 27.10.1999, Бюл. № 21.
6. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Толмачёва В.Я. и др. Влияние условий дезактивации каталитической системы $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$ эпоксидными соединениями на свойства нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 11. – С. 73–76.
7. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
8. Fiterer E.P., Bondaletov V.G., Tolmacheva V.Ya., Timoshenko L.V. Experimental study of the reaction between epoxy compounds and titanium tetrachloride // 8th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technolody, KORUS 2004. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2004. – P. 26–28.

Поступила 18.02.2009 г.

УДК 541.64:547.759.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Н.С. Шипилова

Томский политехнический университет
E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

Изучены закономерности катионной полимеризации стирола под действием $TiCl_4$ в растворе толуола. Предположено, что наиболее вероятным типом растущих частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Образование активных центров происходит за счет прямого присоединения $TiCl_4$ по винильной связи мономера. Рассчитано эффективное значение константы скорости роста цепи. Показано, что тепловыделение в процессе полимеризации стирола определяется вкладом как минимум двух составляющих: непосредственно теплового эффекта полимеризации и тепла сольватации $TiCl_4$, вклад которого может быть достаточно большим.

Ключевые слова:
Катионная полимеризация, стирол, тетрахлорид титана, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, сольватация, дезактивация, энергия активации, вискозиметрия, молекулярная масса, турбидиметрия, молекулярно-массовое распределение.

В настоящее время производство низших олефинов осуществляется пиролизом углеводородного сырья. Состав и выход побочных жидких продуктов пиролиза зависит от условий их получения и природы исходного сырья. Их выход при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20 %, поэтому существует необходимость в разработке рентабельных и малоотходных процессов их переработки.

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Нефтеполимерные смолы – дешевые и доступные полимеры, обладающие ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочестойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Интерес к нефтеполимерным смолам обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природных продуктов [1, 2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса получения нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса полимеризации. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали полимеризацию стирола, являющегося одним из основных компонентов стирол-инденовой фракции. В качестве катализатора использовали терахлорид титана (ТХТ). Из литературы известно, что стирол хорошо полимеризуется по катионному механизму под действием катализаторов такого типа [3–5].