

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.Г. Бондалетов

Томский политехнический университет

E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

С использованием адиабатической установки изучены закономерности олигомеризации α -метилстирола под действием катализаторов на основе тетрахлорида титана в растворе толуола. Рассчитаны эффективные значения константы скорости роста цепи как на чистом тетрахлориде титана, так и на его комплексе с диэтилалюминийхлоридом состава 1:1. Показано, что наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых. Полученные данные могут быть использованы при моделировании олигомеризации жидких продуктов пиролиза.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, α -метилстирол, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, математическое моделирование.

Key words:

Catalytic oligomerization, α -methylstyrene, titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, a thermometric method, rates constants, modeling.

За последние годы производство светлых (пиропласт-2) и темных (стирол-инденовых) нефтеполимерных смол существенно увеличилось. Интенсивное развитие производства нефтеполимерных смол во многом обусловлено строительством и вводом в эксплуатацию крупнотоннажных этиленовых установок, обеспечивающих широкую и дешевую сырьевую базу для синтеза нефтеполимерных смол. В свою очередь увеличение выработки жидких продуктов пиролиза в связи с утяжелением сырья потребовало изыскания новых путей квалифицированного их использования [1, 2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса синтеза нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса олигомеризации. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей олигомеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали полимеризацию α -метилстирола – одного из важных компонентов жидких продуктов пиролиза, позволяющих получать из них нефтеполимерные смолы.

При комнатной температуре α -метилстирол в присутствии кислот Льюиса (таких, как SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 , $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ и т. д.) в ароматических или хлорированных углеводородах из-за стерических трудностей образует смесь димеров, тримеров и тетрамеров [3–5]. Однако при отрицательных температурах образуется полимер с молекулярной массой порядка $10^5 \dots 10^6$ [6, 7]. При олигомеризации α -метилстирола заряд в начальном состоянии стабилизирован α -метильной группой, поэтому скорость полимеризации α -метилстирола больше, чем скорость полимеризации стирола при тех же условиях опыта [8].

Пространственная напряженность в полимерной цепи и ее зависимость от длины цепи иллюстрируется измерениями теплоты полимеризации

α -метилстирола. Теплота полимеризации с образованием очень длинных цепей составляет 35,2 кДж/моль, и она возрастает до 83,7 кДж/моль при снижении степени полимеризации [9].

Экспериментальная часть

В качестве инициатора использовали тетрахлорид титана и его комплекс с диэтилалюминийхлоридом в соотношении 1:1 в растворе толуола. Для изучения кинетики процесса нами был использован термометрический метод [10].

Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [11]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку (ЛТ-300 ООО «ТЕР-МЭКС-II», г. Томск).

Мономер очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при пониженном давлении (~6,6 кПа).

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [12].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ использовали без дополнительной очистки.

Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,19 г/см³. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с TiCl_4 и $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Олигомеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях TiCl_4 и комплекса $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении 1:1, равных $(0,62 \dots 11,1) \cdot 10^{-3}$ и $(2,5 \dots 10,0) \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ соответственно. Концентрацию α -метилстирола варьировали в пределах 0,24...0,68 моль·л⁻¹.

Переход от шкалы «Температура–Время» к шкале «Конверсия–Время» осуществляли по формуле вида [13].

Решение уравнения теплового баланса для адiabатического реактора подробно рассмотрено в работах [14–16].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные кривые зависимости температуры реакции полимеризации α -метилстирола от продолжительности ее проведения (термометрические кривые) под действием TiCl_4 (а) или комплекса $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ (б).

Олигомеризация α -метилстирола под действием TiCl_4 начинается с образования комплексного соединения последнего с 1–6 молекулами растворителя, подобного комплексу Густавсона [17]. Поскольку в системе присутствует мономер – α -метилстирол, обладающий развитой π -электронной системой, то последний конкурирует с толуолом и частично вытесняет его из сольватной оболочки TiCl_4 . В результате пересольватации образуется новое комплексное соединение достаточно сложного состава, в котором винильная связь в мономере частично поляризована. Это облегчает последующий процесс раскрытия двойной связи и ведет к увеличению реакционной способности мономера. В присутствии комплекса TiCl_4 с $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении 1: 1 процесс образования активных центров протекает медленнее по сравнению с олигомеризацией α -метилстирола под действием чистого TiCl_4 (кривая б по сравнению а, рис. 1).

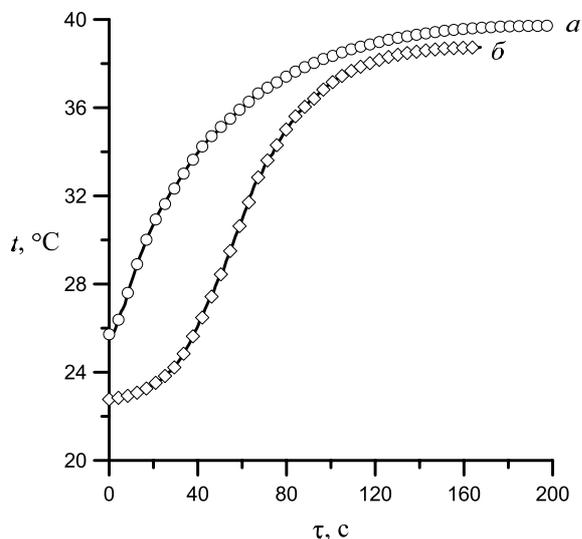


Рис. 1. Типичные термометрические кривые олигомеризации α -метилстирола ($0,61 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) в растворе толуола под действием: а) TiCl_4 ($9,0\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$); б) комплекса $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ ($8,9\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$)

Проведенные кинетические исследования показали, что в системе происходит «медленное» иницирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [18]. По мере накопления активных частиц протекает олигомеризация α -метилстирола, причем и в том и в дру-

гом случае кинетическая кривая имеет первый порядок относительно концентрации мономера.

Как видно из рис. 2, кинетические кривые имеют S-образный характер, что указывает на наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния.

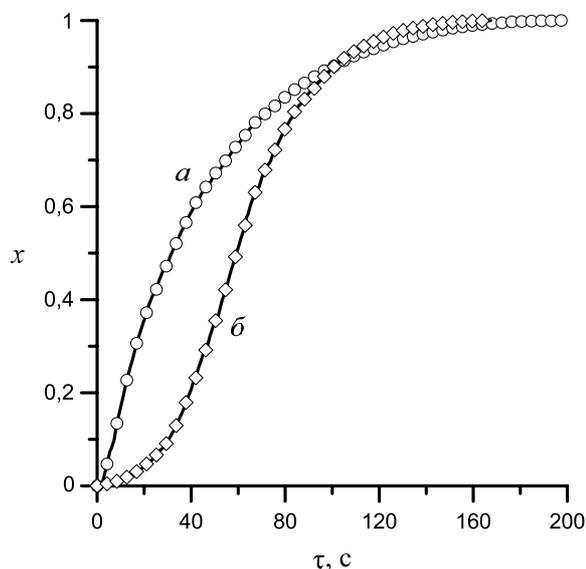
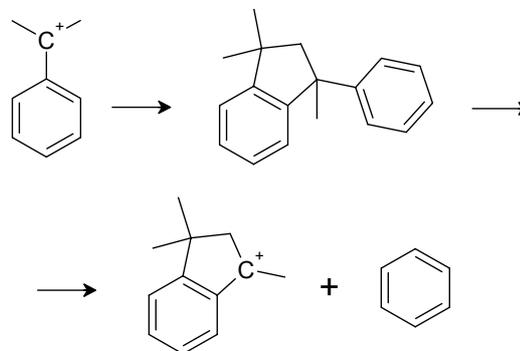


Рис. 2. Типичные кинетические кривые олигомеризации α -метилстирола ($0,61 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) в растворе толуола под действием: а) TiCl_4 ($9,0\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$); б) комплекса $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ ($8,9\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$)

В случае иницирования олигомеризации α -метилстирола тетрахлоридом титана 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). Образующийся карбокатион превращается в димер индана и олигомерные продукты. При комнатной температуре в реакционной смеси в конечном итоге димер индана распадается на бензол и инданильный катион [19, 20]:



В дальнейшем протекает катионная олигомеризация α -метилстирола.

Олигомеризация α -метилстирола на комплексном катализаторе $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении

1:1 протекает за счет координации мономера на активном центре с последующим внедрением молекулы α -метилстирола в связь Ti–R активного центра.

Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор TiCl_4 – окись пропилена, при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации катализаторов на основе TiCl_4 с образованием неактивных алкоксидов титана [21].

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации катализатора $[P^*] \cong [I]_0$, константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_n / [I]_0,$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, с^{-1} ; $[I]_0$ – начальная концентрация катализатора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Полученные экспериментальные результаты исследования олигомеризации α -метилстирола под действием TiCl_4 и комплекса TiCl_4 с $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении 1:1 в растворе толуола позволили рассчитать значения констант роста цепи.

На рис. 3 приведены зависимости наблюдаемой константы псевдопервого порядка олигомеризации α -метилстирола от начальной концентрации TiCl_4 (1) и комплекса TiCl_4 с $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении 1:1 (2) (коэффициенты корреляции в обоих случаях $> 0,99$), из которых найдены значения констант роста цепи равных $8,3 \pm 0,2$ и $4,8 \pm 0,3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

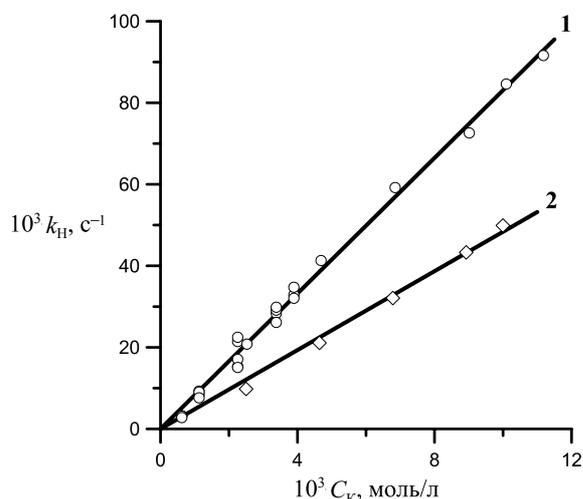
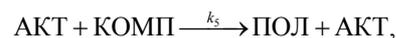
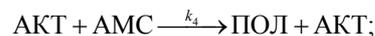


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости олигомеризации α -метилстирола от концентрации TiCl_4 (1) и комплекса $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении 1:1 (2)

Исходя из кинетических данных, полученных для изучаемой системы (α -метилстирол – $\text{TiCl}_4:\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ – толуол), нами предложена математическая модель реакции олигомеризации α -метилстирола, которая была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравне-

ния экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем, а также для определения и уточнения констант скоростей элементарных стадий этого процесса:



где АМС – мономер, α -метилстирол; ТХТ и ДЭАХ – компоненты катализатора, тетрагидрид титана и диэтилалюминийхлорид; КОМП – каталитический комплекс; АКТ – активные центры; ПОЛ – полимер, поли- α -метилстирол.

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

- скорость полимеризации лимитируется процессом образования активных частиц;
- активность всех растущих частиц принята одинаковой;
- влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений, полученных для приведенной выше модели, проводили на ПЭВМ с использованием пакета программ, основу которого составляет метод Гира [22], применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка. Поиск оптимальных значений констант скоростей элементарных стадий олигомеризации α -метилстирола проводили путем минимизации функционала, как указано в [22].

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетное значение константы скорости реакции роста цепи по величине соответствует значению, полученному в ходе эксперимента ($4,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Расчетное значение константы скорости инициирования $k_{и} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а отношение константы скорости передачи цепи на мономер к константе скорости роста цепи $k_{м}/k_{р} = 2,44$.

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанных модельных кривых с соответствующими экспериментальными.

Как видно из рис. 4, модельная кривая хорошо совпадает с экспериментальной. Полученные данные об олигомеризации α -метилстирола могут быть использованы при моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза и, в конечном счете, для разработки технологических процессов получения нефтеполимерных смол.

Анализ термометрических кривых позволил рассчитать тепловые эффекты олигомеризации

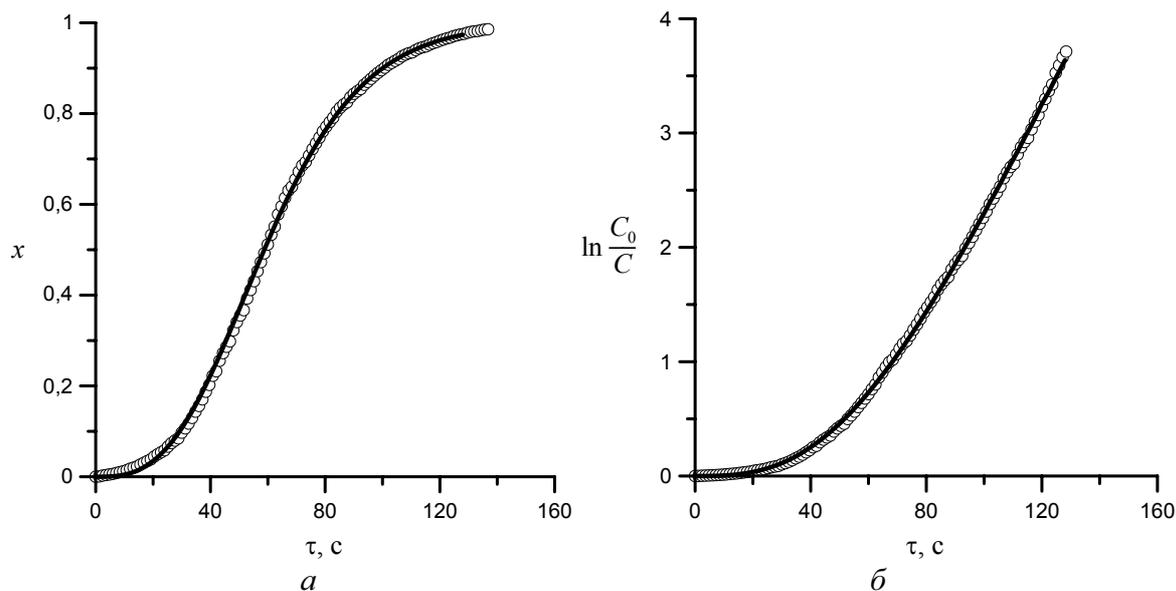


Рис. 4. Зависимость степени превращения мономера от времени (а) и полулогарифмическая кинетическая кривая (б) при исходных концентрациях α -метилстирола и TiCl_4 : $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ $0,61$ и $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot с $^{-1}$ соответственно: \circ – эксперимент; сплошная линия – расчет

α -метилстирола под действием TiCl_4 и комплекса TiCl_4 : $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$, 59,4 и 61,5 кДж/моль соответственно, что может свидетельствовать о низком значении степени полимеризации [9].

Выводы

1. На адиабатической установке изучены закономерности олигомеризации α -метилстирола под действием катализаторов на основе TiCl_4 в растворе толуола. Рассчитаны эффективные значения константы скорости роста цепи как на чистом TiCl_4 , так и на его комплексе с $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ состава 1:1.
2. Показано, что образование активных центров – сольватированных инданильных катионов –

происходит за счет ионизации винильной связи мономера в поле сольватной оболочки каталитического комплекса. Олигомеризация α -метилстирола на комплексном катализаторе TiCl_4 : $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ в соотношении 1:1 протекает за счет координации мономера на активном центре с последующим внедрением молекулы α -метилстирола в связь $\text{Ti}-\text{R}$ активного центра.

3. Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании и расчете кинетических параметров олигомеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза, а также для разработки технологических процессов получения нефтеполимерных смол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Lenz R.W., Fisher D.J., Jonte J.M.. Cationic Polymerization of Para-Substituted α -Methylstyrenes. 6. Solvent Polarity Effects on Polymer Tacticity // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – № 9. – P. 1659–1663.
4. Li D., Hadjikyriacou S., Faust R. Living Carbocationic Polymerization of α -Methylstyrene Using Tin Halides as Coinitiators // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – № 18. – P. 6061–6067.
5. Higashimura T., Kamigaito M., Kato M., Hasebe T., Sawamoto M. Living Cationic Polymerization of α -Methylstyrene Initiated with a Vinyl Ether-Hydrogen Chloride Adduct in Conjunction with Tin Tetrabromide // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – № 11. – P. 2670–2673.
6. Noda I., Mizutani K., Kato T., Fujimoto T., Nagasawa M. Thermodynamic and Hydrodynamic Properties of Linear Polymer Solutions. 11. Limiting Viscosity Number of Monodisperse Poly(α -methylstyrene) // *Macromolecules*. – 1970. – V. 3. – № 6. – P. 787–794.
7. Koroskenyi B., Wang L., Faust R. Initiation via Haloboration in Living Cationic Polymerization. 4. The Polymerization of α -Methylstyrene // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – № 25. – P. 7667–7672.
8. Zohuriaan-Mehr M.J. Optimized synthesis of styrenic tackifying resins // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – V. 79. – № 11. – P. 2109–2119.
9. Катионная полимеризация / под ред. П. Пеша. – М.: Мир, 1966. – 584 с.
10. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 144 с.
11. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // *Известия Томского политехнического университета*. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.

12. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
13. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.
14. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Фитерер Е.П., Евдокимов А.В. Калориметрическое исследование соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 36–39.
15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
16. Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Фитерер Е.П., Белов Н.В., Огородников В.Д. Тепловые эффекты полимеризации индена // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 7. – С. 75–78.
17. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
18. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
19. Moreau M., Matyjaszewski K., Sigwalt P. Active Centers in the Cationic Polymerization of p-Methoxy- α -methylstyrene // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – № 7. – P. 1456–1464.
20. Matyjaszewski K., Sigwalt P. Active Centers in the Cationic Polymerization of α -Methylstyrenes. 2. p-tert-Butyl, p-Methyl, and Unsubstituted α -Methylstyrene. Comparison with p-Methoxy- α -methylstyrene // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – № 11. – P. 2679–2689.
21. Бондалетов В.Г., Толмачёва В.Я., Бондалетова Л.И., Фитерер Е.П. Исследование процесса взаимодействия эпоксидных соединений с компонентами каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 105–108.
22. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

Поступила 16.07.2010 г.

УДК 541.64:547.759.32

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов

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

Показано, что олигомерные пленочные покрытия, полученные из дициклопентадиена или фракций жидких продуктов пиролиза, содержащих дициклопентадиен, на воздухе подвергаются окислению и структурированию. Окисление на воздухе непредельных связей в пленках происходит постепенно в течение нескольких недель и сопровождается ростом полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах олигомеров. Процесс окислительного термического разложения олигомерных продуктов на основе дициклопентадиена сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов окисления.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, дициклопентадиен, фракция жидких продуктов пиролиза, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, оксид пропилена, окисление, сшивка.

Key words:

Catalytic oligomerization, dicyclopentadiene, liquid products of pyrolysis, titanium tetrachloride, diethylaluminium chloride, oxidation, cross-linking.

Решение проблемы переработки отходов промышленных предприятий – важная задача для инженеров-химиков. Использование побочных продуктов снижает нагрузку на окружающую среду и может повысить экономическую эффективность производства. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в отходах, их перерабатывают в ароматические и алифатические нефтеполимерные смолы, являющиеся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С.

Доступным и дешёвым источником сырья для производства нефтеполимерных смол являются жидкие продукты пиролиза углеводородов, получаемые при производстве этилена [1]. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких

смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

Дициклопентадиен, входящий в состав различных фракций жидких продуктов пиролиза, обладает системой двойных связей и напряженных циклов и является весьма реакционноспособным соединением. При олигомеризации продуктов, содержащих дициклопентадиен, образуются макромолекулы с непредельными связями в основной цепи. Высокая ненасыщенность олигомеров на основе дициклопентадиена и склонность их к окислительным превращениям в тонком слое предопределяет хорошие пленкообразующие свойства и другие физико-механические показатели, позволяющие использовать их в качестве лакокрасочных материалов [3].