

ПОЛУЧЕНИЕ НОРБОРНЕНИЛИМИДОВ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Т.А. Климова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, klimovatanyusha@mail.ru

Проблема утилизации побочных продуктов производств органических веществ, в том числе образующиеся в ходе пиролиза различного углеводородного сырья, является важной задачей при организации современного производства.

Основными побочными продуктами, которые образуются при пиролизе бензина, являются жидкие продукты. Последние в своем составе содержат ценные продукты, в том числе дициклопентадиен. Дициклопентадиен является важным компонентом жидких продуктов пиролиза, содержание которого в различных фракциях может достигать 40–50% [1]. Поскольку дициклопентадиен имеет напряженный цикл в своем составе, а также две непредельные связи циклопентеновую и норборненовую, то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [2, 3].

Одним из привлекательных направлений использования дициклопентадиена является получение на его основе новых полимеров по каталитической реакции метатезиса.

Метатезисная полимеризация норборненов протекает с раскрытием цикла и с образованием как правило полимеров линейного строения. Сшивка линейных молекул при полимеризации норборненов может повысить эксплуатационные характеристики получаемых полимеров. Также известно, что полимеры синтезированные из норборнендикарбоксилими́дов обладают высокой термической стабильностью и повышенной плотностью [4].

В работе [5] нами было описано получение

мономера на основе малеинового ангидрида, дициклопентадиена и карбамида. Мономер представляют собой замещенный норборненили́мид, который также можно применять в качестве сшивающего агента и сополимера [6]. Целью данной работы является изучение полимеризации и сополимеризации полученного мономера.

Синтез полимера проводили в растворе. В связи с ограниченной растворимостью мономера в большинстве органических растворителей, для полимеризации использовали такие растворители как диоксан и о-дихлорбензол. Раствор мономера в соответствующем растворителе нагревали до температуры 80 °С для диоксана и 90 °С для о-дихлорбензола. При постоянном перемешивании добавляли катализатор в массовом соотношении мономер : катализатор 10000/1. В качестве катализатора полимеризации использовали карбеновый комплекс рутения [7]. По истечении 6 часов полученный полимер высаживали в гексан, отфильтровывали и сушили.

Синтез сополимера проводили также в растворе. В качестве растворителей использовали диоксан и о-дихлорбензол. Раствор мономера в соответствующем растворителе и сополимер диметилловый эфир бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты смешивали и нагревали до температуры 80 °С для диоксана и 90 °С для о-дихлорбензола. При постоянном перемешивании добавляли катализатор в массовом соотношении мономер : катализатор 10000/1. В качестве катализатора полимеризации использовали карбеновый комплекс рутения [7]. По истечении 6 часов полученный сополимер высаживали в гексан, отфильтровывали и сушили.

Список литературы

1. Ляков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д. // *Известия ТПУ*, 2013.– Т.322.– №3.– С.105–112.
2. Risse W., Grubbs R.H. // *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1989.– №10.– P.73–78.
3. Peng Y.X., Liu J.L., Sun L.F. // *J. Polym. Sci.*, 1996.– №34.– P.3527–3530.
4. Jianhua Wu, Yanbin Fu, Wenmei Liu, Xiaojuan Liao, Meiran Xie, Ruiyi Sun // *European Polymer Journal*, 2016.– 76.– P.110–121.
5. Климова Т.А. и др. // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета.*–

Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С.543–544.
6. Werner R. Boehme, Estelle A. Siegmund, William G. Scharpf, Edgar. Schipper // J. Med. Chem., 1962. – 5. – P.769–775.

7. Пат. 2374269 RU МПК C08F32/08, C08F132/08, C08F4/80, B01J27/13, B01J27/24 P №RU2008100385/04; Заявл. 09.01.2008; Оpubл. 27.11.2009.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.Е. Колесников

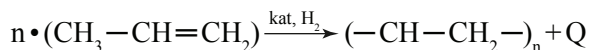
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kolesnikov0211@gmail.com

Полимерные материалы, в число которых входит полипропилен (ПП), в современном мире играют огромную роль, как в повседневной жизни человека, так и в различных отраслях экономики. Полимеры заменяют дорогостоящие материалы и способствуют созданию техники нового поколения.

Получение порошка ПП осуществляется на двух параллельно работающих технологических линиях. В реакторах первой линии возможно получение гомополимера, на второй линии как гомополимера, так и сополимеров пропилена с этиленом (статсополимера и блок-сополимера).

Реакцию полимеризации можно представить в общем виде:



где kat – катализаторный комплекс, Q=465 ккал.

Реакция полимеризации пропилена ведётся непрерывно в реакторах полимеризации. Реактор полимеризации – цилиндрический вертикальный аппарат идеального смешения. Реакция полимеризации пропилена с применением титано-магниевого катализатора, донора (стерео регулятора) и триэтилалюминия (сокатализатора) ведётся в среде растворителя нефрас-С, в качестве регулятора молекулярной массы полимера используется водород. Реакция полимеризации является экзотермической, поэтому для теплосъёма реактор снабжен рубашкой и волнорезами, где циркулирует деминерализованная вода.

Исходным веществом для получения порошка ПП является пропилен высшего сорта объёмной концентрацией не ниже 99,8%. Во избежание попадания в реактор механических примесей, все реагенты – пропилен, этилен, водород, нефрас, триэтилалюминий (ТЭА) – проходят обязательную фильтрацию.

В процессе полимеризации в среднюю часть реактора подаётся нефрас, ТЭА, катали-

затор и донор. В нижнюю часть реактора через штуцер подаётся пропилен, водород и этилен в случае получения статсополимера. Расход ТЭА связан соотношением с расходом нефраса, а расход донора – с расходом ТЭА. Количество катализатора зависит от интенсивности протекания реакции.

При подаче компонентов смесь газов барботирует через жидкую фазу, частично растворяется в ней и вступает в химическую реакцию. Основными параметрами для нормального протекания процесса являются давление газовой фазы 6–9 кгс/см², уровень суспензии 65–80%, концентрация водорода и температура суспензии 70–80 °С.

Повышение давления приводит к резкому увеличению растворимости пропилена, что ведёт к дополнительным затратам на дегазацию его и конденсацию паров растворителя на последующих стадиях.

Повышение температуры увеличивает скорость реакции и выход ПП, но также приводит к увеличению выхода атактического полимера, который ухудшает теплообмен и уменьшает растворимость пропилена. При увеличении температуры до 85 °С частицы порошка слипаются, образуются волокна и конгломераты, которые забивают линию выгрузки и реакторы. Химическая реакция становится неуправляемой.

Объёмная концентрация водорода в газовой фазе реакторов поддерживается, в зависимости от получаемой марки полипропилена.

После первичных реакторов получившаяся суспензия выгружается во вторичные реакторы дополимеризации. В эти реакторы не подаются реагенты. Давление во вторичном реакторе не более 5,5 кгс/см² поддерживается за счет дегазации пропилена, растворённого в нефрасе. Концентрация водорода в газовой фазе вторичных реакторов должна быть не менее 60% от концентрации водорода в газовой фазе первичных