

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИНДЕНА С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$

А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.И. Мельник, Е.Б. Зяббарова

Томский политехнический университет

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

Исследована сополимеризация дициклопентадиена и индена в растворе толуола под действием каталитической системы $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$. Установлено, что в этом случае образуется чередующийся сополимер, причем более активным мономером в смеси является дициклопентадиен. Сделан вывод о том, что при соотношении дициклопентадиена к индену, равному 0,55:0,45, что соответствует азеотропной точке на кривой состава сополимера, молекулярные массы сополимеров, а также тепловыделение в системе экстремально зависят от содержания дициклопентадиена в сополимере.

Ключевые слова:

Сополимеризация, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, дициклопентадиен, инден, константы сополимеризации, молекулярно-массовое распределение, тепловыделение в системе.

Key words:

Copolymerization, titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, dicyclopentadiene, indene, copolymerization constants, molecular weight distribution, heat generation in the system.

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо целевых продуктов — этилена и пропилена — образуется большое количество побочных жидких продуктов пиролиза. Одним из перспективных направлений использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) — термопластичных полимеров с температурами размягчения от 60 до 150 °С, нашедших широкое применение в качестве заменителей продуктов природного происхождения [1].

Состав жидких продуктов пиролиза зависит не только от режима процесса пиролиза, но и от вида используемого сырья — газа, прямогонного бензина, атмосферного газойля. Так, при использовании атмосферного газойля при пиролизе образуется фракция C_9 с очень низким содержанием дициклопентадиена (ДЦПД), около 2 %, в то время как при использовании прямогонного бензина его содержание может достигать 17...20 %. Вместе с тем содержание индена во фракции меняется незначительно: 3...7 %, и это напрямую сказывается на свойствах НПС.

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее последовательным методом является изучение закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. В данной работе была исследована сополимеризация одного из важнейших компонентов — дициклопентадиена — с инденом (Ин), присутствующих практически во всех фракциях пироконденсата, под действием каталитической системы $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ в растворе толуола.

Известно, что мономеры, входящие в состав жидких продуктов пиролиза, в присутствии кислот Льюиса образуют сополимеры, причем процесс сополимеризации протекает по катионному механизму [2, 3].

Экспериментальная часть

Сополимеризацию дициклопентадиена и индена проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [4]. Процесс вели в растворе толуола при исходных концентрациях дициклопентадиена и стирола, равных 0,142...1,192 моль/л, в различных соотношениях. В качестве инициатора использовали каталитическую систему диэтилалюминийхлорида с тетрахлоридом титана в молярном соотношении 1:1 с концентрацией 17,8·10⁻³ моль/л в растворе толуола. Дезактивацию каталитической системы осуществляли добавлением расчетного количества оксида пропилена.

Дициклопентадиен фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 % очищали от стабилизатора перегонкой под уменьшенным давлением ~6,6 кПа. Инден очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при давлении ~6,6 кПа. Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [5]. Оксид пропилена (ГОСТ 23001-88) сушили хлористым кальцием и перед использованием перегоняли.

$(C_2H_5)_2AlCl$ использовали в виде раствора в толуоле с плотностью 0,189 г/см³. $TiCl_4$ с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с $TiCl_4$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Гель-проникающую хроматографию полученных сополимеров проводили на приборе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (колонка GPC/SEC (стирогель), длина 300 мм, внутренний диаметр 7,5 мм, скорость элюента 1 мл/с, калибровка по стандартам полистирола известной молекулярной массы).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области 400...4000 см⁻¹. ЯМР ¹H-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье-спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

Результаты и их обсуждение

Изучение кинетики сополимеризации осуществляли с помощью термометрического метода, поскольку при проведении процесса в адиабатическом реакторе при небольшом перепаде температур термометрическая кривая является одновременно и кинетической [6]. В результате эксперимента были получены термометрические кривые, преобразование которых в полулогарифмические [7] позволило рассчитать наблюдаемые константы скорости сополимеризации (табл. 1).

Таблица 1. Сополимеризация индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄ (17,8·10⁻³ моль/л)

C _{инд.} моль/л	C _{дцпд.} моль/л	M _{инд.}	M _{дцпд.}	10 ³ ·k _{наб.}	K _{норм.}	ЯМР		ИКС
						m _{инд.}	m _{дцпд.}	
0	1,383	0	1,000	14,55	0	0	0	0
0,170	1,210	0,145	0,855	1,10	0,147	0,160	–	–
0,341	1,038	0,284	0,716	1,90	0,253	0,252	0,287	–
0,511	0,865	0,416	0,584	2,50	0,333	0,327	–	–
0,511	0,865	0,416	0,584	2,50	0,333	0,340	0,365	–
0,511	0,865	0,416	0,584	2,50	0,333	0,358	–	–
0,682	0,692	0,543	0,457	2,80	0,373	0,386	–	–
0,682	0,692	0,543	0,457	2,80	0,373	0,408	0,407	–
0,852	0,519	0,664	0,336	3,30	0,440	–	0,468	–
1,023	0,346	0,781	0,219	4,10	0,547	0,534	0,514	–
1,193	0,173	0,893	0,107	4,90	0,653	0,657	0,677	–
1,364	0	1,000	0	7,50	1,000	1,000	1,000	–

Полученные значения наблюдаемых констант скорости сополимеризации нормировали по наибольшему в ряду увеличивающихся значений. Для сополимеризации индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄ нормировочным значением выбрана наблюдаемая константа скорости полимеризации индена. По нормированным значениям констант брутто-скорости реакции сополимеризации был определен состав сополимера, который также контролировался методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ИК-спектр сополимера индена с дициклопентадиеном приведен на рис. 1.

В ИК-спектрах полииндена (ПИН) и сополимера индена с ДЦПД присутствует полоса поглощения монозамещенного бензола при 1492 см⁻¹,

которая отсутствует в ИК-спектре полидициклопентадиена (ПДЦПД).

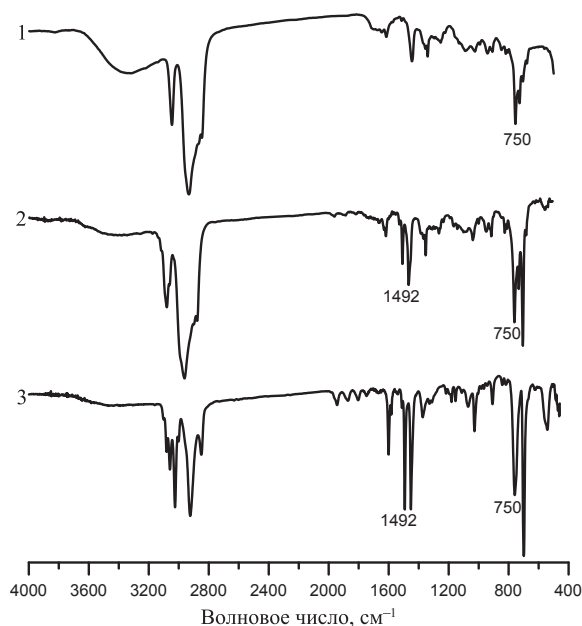


Рис. 1. ИК-спектры полидициклопентадиена (1), сополимера индена с дициклопентадиеном (2) и полииндена (3), полученных в растворе толуола под действием каталитической системы (C₂H₅)₂AlCl–TiCl₄

Расчет состава сополимера индена с дициклопентадиеном по данным ИК-спектроскопии производили следующим образом. Определяли площади пиков поглощения при 1492 и 750 см⁻¹ и рассчитывали отношение площадей этих пиков поглощения в ПДЦПД, которое принимали за 0. Далее определяли отношение площадей этих же пиков в ПИН, которое принимали за 1.

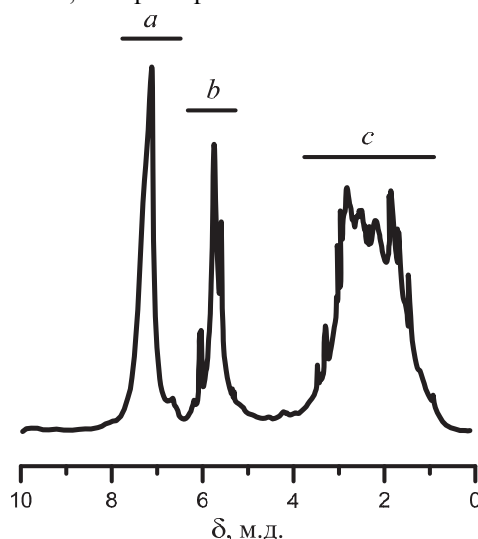


Рис. 2. ЯМР ¹H-спектр сополимера индена с дициклопентадиеном: а – область сигналов ароматических протонов; b – область сигналов олефиновых протонов; с – область сигналов алифатических протонов

Определяли соотношение площадей пиков поглощения при 1492 и 750 см⁻¹ в сополимерах (СПЛ)

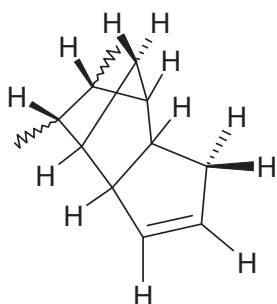
и рассчитывали состав сополимеров ($m_{\text{ин}}$) по следующей формуле:

$$m_{\text{ст}} = \frac{\left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{спл}} - \left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{пдцпд}}}{\left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{пс}} - \left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{пдцпд}}}.$$

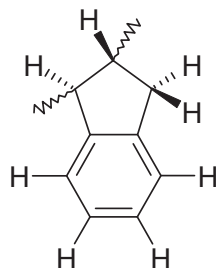
Полученные данные сводили в табл. 1.

На рис. 2 представлен ЯМР ^1H -спектр сополимера индена с дициклопентадиеном.

Расчет состава сополимера индена с дициклопентадиеном по данным ЯМР ^1H -спектроскопии производили следующим образом. Повторяющиеся звенья полимеров стирола и дициклопентадиена содержат в своем составе протоны, связанные с алифатическими, олефиновыми и ароматическими атомами углерода, причем содержание их в том и другом повторяющемся звене различно:



Повторяющееся звено полидициклопентадиена содержит 0 ароматических, 2 олефиновых и 10 алифатических протонов, или в долях – 0, 0,167 и 0,833 соответственно.



Повторяющееся звено полииндена содержит 4 алифатических, 0 олефиновых и 4 ароматических протона, или в долях – 0,5; 0 и 0,5 соответственно.

Соответственно, если в ЯМР ^1H -спектре сополимера индена с дициклопентадиеном рассчитать интегральные интенсивности ароматических, олефиновых и алифатических протонов, можно определить соотношение звеньев индена и дициклопентадиена, т. е. рассчитать состав сополимера.

Расчет проводили по формуле:

$$m_{\text{ин}} = 1 - \frac{1}{Y_{\text{дцпд}}} \cdot \sum Y,$$

где $m_{\text{ин}}$ – содержание звеньев индена в сополимере; $\sum Y$ – суммарная доля олефиновых протонов в

ЯМР ^1H -спектре сополимера стирола с дициклопентадиеном; $Y_{\text{дцпд}}$ – содержание олефиновых протонов в повторяющемся звене полидициклопентадиена.

Полученные значения содержания индена в сополимере заносили в табл. 1.

В результате все три метода дали одинаковую кривую состава сополимера (рис. 3).

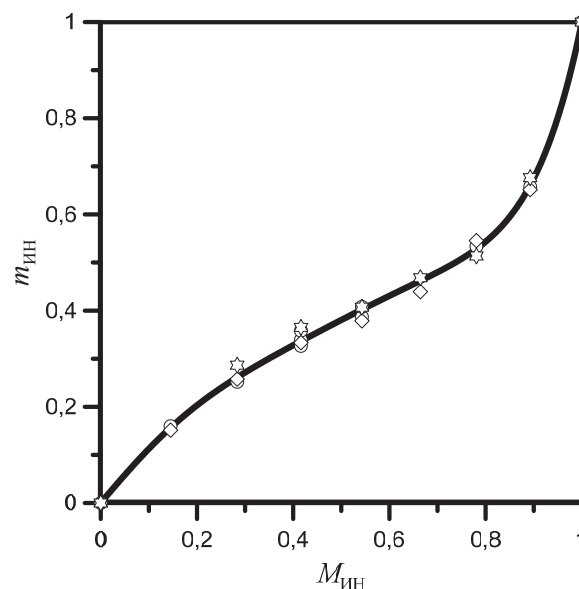


Рис. 3. Кривая состава сополимера индена ($M_{\text{ин}}$) с ДЦПД: ☆ – по данным ИК-спектроскопии; ○ – по данным ЯМР ^1H -спектроскопии; ◇ – по нормированным значениям наблюдаемых констант скорости сополимеризации

По кривой состава сополимера были рассчитаны константы сополимеризации [8], значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные значения констант сополимеризации индена (r_1) и ДЦПД (r_2)

Метод определения	Индена (r_1)	ДЦПД (r_2)	Коэффициент корреляции
Файнемана–Росса правый	$0,13 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,09$	0,994
Файнемана–Росса левый	$0,09 \pm 0,06$	$0,77 \pm 0,02$	0,998
Келена–Тюдеша	$0,12 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,06$	0,979
Езрилева–Брохиной–Роскина	$0,12 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,04$	0,998

В данном случае значения обеих констант меньше 1, что может свидетельствовать о том, что наряду со статистическим сополимером ($r_1 < 1$ и $r_2 \approx 1$) в этом случае образуется, вероятно, чередующийся сополимер ($r_1 \cdot r_2 < 1$). Все же в процессе сополимеризации более активным мономером является, по видимому, ДЦПД ($r_1 < r_2$).

Дополнительным доказательством неосложненного характера изучаемой сополимеризации индена с ДЦПД может служить зависимость

$$Y = \frac{F}{1-F} \cdot \left(g - \frac{1-f}{f} \right) \text{ от } X = \frac{F^2 \cdot (1-f)}{f \cdot (1-F)^2} \quad [9], \text{ пред-}$$

ставленная на рис. 4 (где g – отношение молекулярных масс мономеров, а f и F – составы сополимеров и мономеров в исходной смеси соответственно). Из рис. 4 видно, что хорошо соблюдается линейная зависимость указанных величин с высокими коэффициентами корреляции, также близкими к единице (0,997).

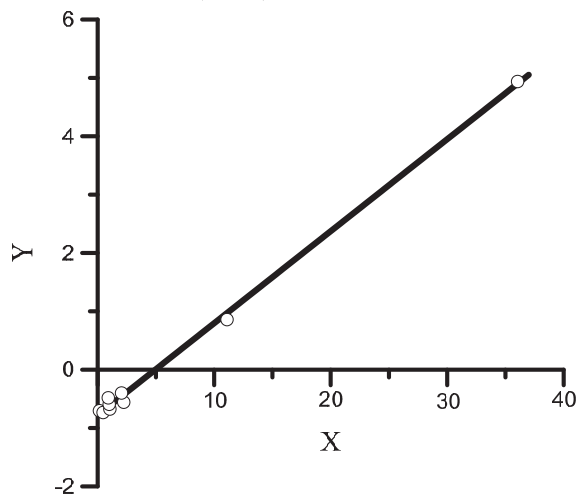


Рис. 4. Зависимость $Y = \frac{F}{1-F} \cdot \left(g - \frac{1-f}{f} \right)$ от $X = \frac{F^2 \cdot (1-f)}{f \cdot (1-F)^2}$ для сополимеризации индена и ДЦПД

Молекулярные массы сополимеров, содержащих избыток звеньев индена, относительно высоки, однако монотонно уменьшаются по мере увеличения содержания ДЦПД в сополимере (рис. 5). Незначительное отклонение от монотонного характера изменения молекулярных масс наблюдалось в области, близкой к азеотропному составу сополимера.

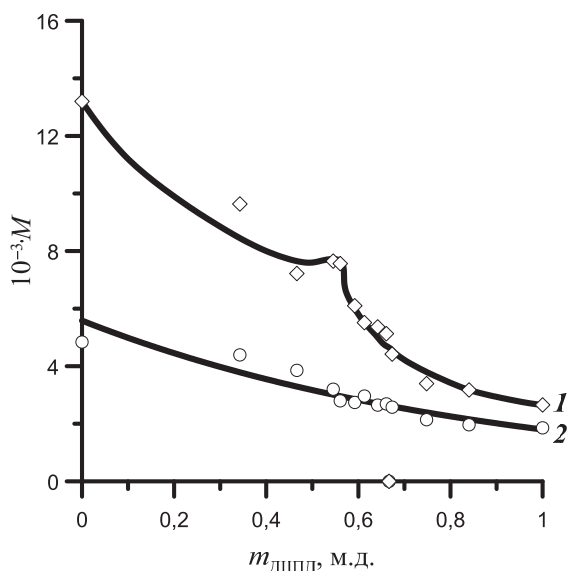


Рис. 5. Зависимость молекулярной массы от содержания ДЦПД в его сополимере с инденом: 1 – M_{wi} ; 2 – M_n

У всех полученных сополимеров наблюдалось унимодальное ММР, которое монотонно сужалось

с ростом содержания ДЦПД в сополимере (рис. 6). В области, близкой к азеотропному составу, наблюдалось пиковое уширение ММР.

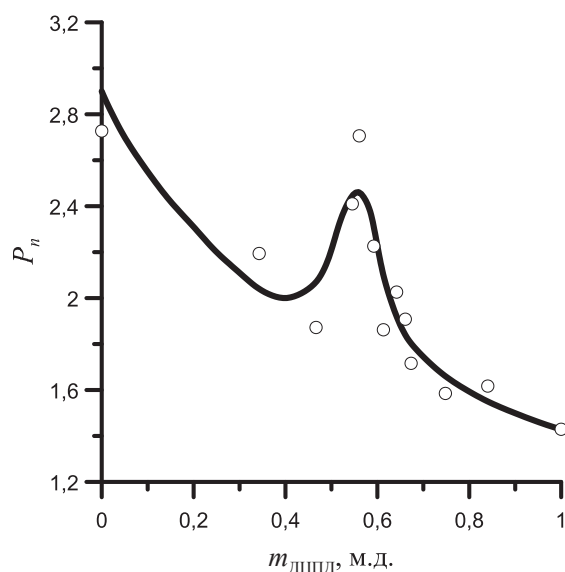


Рис. 6. Зависимость ширины ММР от содержания ДЦПД в сополимере

Расчет тепловыделения в системе при сополимеризации ДЦПД с инденом показал, что в точке образования сополимера, близкого к азеотропному составу, тепловыделение достигает минимума (рис. 7) – по-видимому, это связано с тем, что тепловыделение при образовании чередующихся звеньев меньше, чем при статистических.

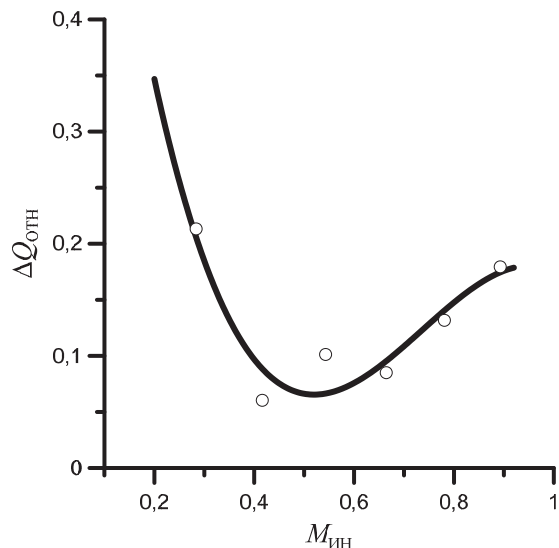


Рис. 7. Тепловыделение в системе при сополимеризации индена (M_i) с ДЦПД

При статистической сополимеризации возможно образование последовательных блоков дициклопентадиена и индена, что и ведет к росту тепловыделения в областях состава исходной смеси мономеров, удаленных от точки азеотропа.

Выводы

Методом термометрии исследована сополимеризация дициклопентадиена с инденом в растворе толуола под действием каталитической системы $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$. По полученным наблюдаемым константам брутто-скорости реакции сополимеризации был определен состав сополимера, который также контролировался методом ЯМР-спектроскопии. Установлено, что дициклопентадиен является более активным мономером в изучаемой сополимеризации ($r_{CT}=0,12$, $r_{ДЦПД}=0,80$).

Исследовано молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров. Показано, что

структура сополимеров дициклопентадиена с инденом определяется более активным мономером – дициклопентадиеном. Согласно полученным данным наличие диенового мономера (ДЦПД) в исходной смеси мономеров приводит к получению сополимеров, обогащенных чередующимися структурами. В области образования сополимера азеотропного состава наблюдаются экстремумы на кривых зависимости тепловыделения и молекулярных масс от содержания в сополимере ДЦПД.

Авторы выражают благодарность коллегам из НАЦ ТПУ за помощь в проведении исследований образцов сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтесмолистых смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетраоксида титана // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 192–197
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Сополимеризация дициклопентадиена с инденом под действием тетраоксида титана // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 151–155.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетраоксида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
6. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 144 с.
7. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Иананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.
8. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 100 с.
9. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. – Л.: Химия, 1988. – 248 с.

Поступила 21.01.2013 г.