

Заключение

Электрондефицитное состояние и координационная ненасыщенность атома лития в $[B(OR)_4]Li$ явились основанием для разработки принципа сольватации комплексных тетраалкилборатов лития электронодонорными соединениями (диалкиламины, диалкиловые эфиры, алифатические спирты). Анализ результатов исследования упруго-

вязкости, тиксотропии гелей, седиментационной устойчивости наполненных композиций и энергетических параметров в зависимости от температуры, химической природы и мольного содержания сольватирующего агента подтверждает, что с помощью сольватации тетраалкилборатов лития можно управлять процессами структурообразования в углеводородных растворах комплексов в широком диапазоне термомеханических деформаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2322475 РФ. МПК⁸ C09K 8/64. Структурированная жидкость-песконоситель // З.Т. Дмитриева, А.И. Миков, А.И. Шипилов. Заявлено 04.08.2006; Опубл. 20.04.2008. Бюл. № 11. – 8 с.: ил.
2. Дмитриева З.Т. Жидкости гидравлического разрыва малопроницаемых газо- и нефтенасыщенных пластов // Интервал. – 2003. – № 5 (52). – С. 48–50.
3. Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д. Исследование устойчивости надмолекулярной структуры гелей тетраалкилборатов лития акустическим методом // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80. – № 4. – С. 13–19.
4. Дмитриева З.Т. Исследование свойств тетраалкилборатов лития методом термогравиметрического анализа // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 111–112.
5. Dmitrieva Z.T. Macrocyclic structures of associated complexes of lithium tetraalkylborates // Russian Chemical Bulletin. International Edition. – 2005. – V. 54. – № 4. – P. 1063–1064.

Поступила 20.03.2009 г.

УДК 678.7:542.943.5

ОЗОНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет
E-mail: aatroyan@sibmail.com

Рассмотрено модифицирование нефтеполимерных смол, полученных каталитической полимеризацией стирольной фракции жидких продуктов пиролиза, с помощью реакции озонирования. Исследовано влияние технологических параметров процесса (температуры, концентрации раствора смолы) на свойства продуктов. Полученные модифицированные смолы обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, озон, озонирование, модификация, пленкообразующие материалы.

Key words:

Liquid pyrolysis products, polymeric petroleum resins, ozone, ozonization, modification, film-forming components.

Введение

Неотъемлемой частью нефтеперерабатывающей промышленности является процесс пиролиза углеводородного сырья, в результате которого, кроме целевых низкомолекулярных продуктов (этилен, пропилен и бутилены), образуется значительное количество жидких продуктов. Одним из перспективных и наименее затратных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол (НПС).

Широкое применение НПС обусловлено тем, что они обладают ценными многообразными физическими и химическими свойствами, такими как, способность к пленкообразованию, химическая стойкость, высокая водостойкость, светостой-

кость, теплостойкость, хорошая растворимость в органических растворителях [1].

Наряду с неоспоримыми достоинствами НПС обладают некоторыми недостатками – невысокой адгезией к различным поверхностям и пониженной устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Для улучшения эксплуатационных характеристик НПС и расширения области применения необходимо осуществлять их модифицирование.

Одним из наиболее доступных методов модифицирования является метод карбоксилирования, который осуществляется взаимодействием смол с неперелыми карбоновыми кислотами и их ангидридами [2, 3]. Также возможно модифицирование смол кислородом воздуха [4]. Однако эти способы либо являются недостаточно селективными,

либо требуют дополнительных затрат (сложное технологическое оформление), приводят к образованию сточных вод и, как правило, ухудшают цветность пленкообразующих.

Перспективным решением задачи модифицирования НПС является озонирование. Это связано с тем, что озон является более энергичным окислителем, способным с высокой скоростью при низких температурах селективно реагировать с непредельными связями углеводородных фрагментов НПС, в том числе и пространственно затрудненными. Кроме того, использование озона позволяет избежать образования большого количества минеральных отходов, отделение которых от продуктов реакции и утилизация требует больших дополнительных затрат [5, 6].

Модифицирование НПС с помощью озонирования позволит снизить окисляемость смол кислородом воздуха за счет уменьшения количества кратных связей, способно привести к улучшению адгезионных свойств за счет введения кислородсодержащих групп, а формирование в структуре молекул реакционноспособных групп открывает возможности дальнейшей направленной химической модификации и направленного регулирования этого процесса. В этой связи целью настоящей работы было исследование процесса модифицирования нефтеполимерных смол, полученных каталитической полимеризацией стирольной фракции жидких продуктов пиролиза, с помощью реакции озонирования.

Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе являлась НПС, полученная полимеризацией непредельных соединений стирольной фракции (СФ), с температурной областью выкипания 130...190 °С (НПС_{СФ}). Полимеризацию непредельных соединений СФ проводили в эмалированном реакторе с механическим перемешивающим устройством в присутствии каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ в мольном соотношении 1:0,33; концентрация $TiCl_4$ – 2 мас. %, при температуре 80 °С и продолжительности реакции 3 ч. По окончании полимеризации реакционную массу дезактивировали окисью пропилена до значения рН=7 водной вытяжки. После отгонки непрореагировавших углеводородов получили НПС_{СФ}, характеристики которой приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики НПС_{СФ}

| Характеристики | НПС _{СФ} |
|--|-------------------|
| Молекулярная масса, у.е. | 580 |
| Температура размягчения по КиШ, °С | 91 |
| Бромное число, г $Br_2/100$ г | 78 |
| Цвет 50 %-го раствора, мг $I_2/100$ см ³ KI | 240 |
| Адгезия, балл | 3 |
| Прочность при изгибе, мм | 12 |
| Прочность при ударе, см | <3 |

Озонирование НПС_{СФ} проводили в стеклянном реакторе барботажного типа при температуре 5, 20, 60 °С, концентрации раствора 10, 20, 40 мас. %, продолжительности процесса 40 мин. Выбор указанных интервалов концентраций обусловлен тем, что дальнейшее повышение концентрации раствора приводит к увеличению вязкости и затруднению процесса озонирования, а снижение концентрации раствора нецелесообразно по экономическим соображениям. Увеличение температуры озонирования выше 60 °С приводит к снижению растворимости озона в исследуемой смеси [5], а проведение процесса в области отрицательных температур требует специального контура охлаждения. Ранее было показано [7], что увеличение продолжительности реакции приводит к получению нерастворимых продуктов, поэтому в данной работе модифицирование НПС проводили при продолжительности процесса озонирования 40 мин, позволяющей получать растворимые НПС.

Для получения озono-кислородной смеси использовали генератор озона «Озон-10» фирмы «Инко» (г. Томск). Расход кислорода составлял 0,05 с⁻¹, концентрация озона в озono-кислородной смеси 2 %. Концентрацию озона определяли йодометрическим методом (погрешность определения составляет 5...10 %). Санитарная норма содержания озона в атмосфере помещения 0,1 мг/м³. НПС по токсикологической характеристике относится к 3 классу опасности, который определяется наличием выделения в воздушную среду паров стирола и ксилола. Предельно допустимая концентрация ксилола в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м³, стирола – 5 мг/м³.

Для исследования строения и структурного состава НПС_{СФ}, т. е. характера и сочетания предельных, непредельных и ароматических структур в их молекулах, использовали методы ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии. ¹H ЯМР-спектры регистрировали на спектрофотометре «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при рабочей частоте 300 МГц и температуре 25 °С. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в диапазоне длин волн 400...4000 см⁻¹.

Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78/ИСО 2409, прочность пленок при изгибе определяли с использованием прибора ШГ-1, цвет 50 %-го раствора НПС определяли по йодометрической шкале [8].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены ¹H ЯМР и ИК-спектры НПС_{СФ}.

По данным ¹H ЯМР-спектра НПС_{СФ} были определены значения нормализованных интегральных интенсивностей шести основных типов протонов (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что в структуре НПС_{СФ} содержится значительное количество ароматиче-

ских фрагментов (тип А и С) и олефиновых протонов (тип В). Разветвленность парафиновой цепи – число групп CH_3 незначительна (тип F). О содержании заместителей в α -положении к бензольному кольцу можно судить по величине интегральной интенсивности сигнала в диапазоне химических сдвигов 2,0...3,6 м.д., но однозначно определить тип замещения в ароматическом кольце затруднительно. Характер ^1H ЯМР-спектра НПССФ согласуется с данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии. Наличие в спектре НПССФ сильной полосы поглощения при 2930 см^{-1} и полосы средней интенсивности при 1450 см^{-1} , относящихся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям в группах CH_2 , а также слабой полосы поглощения в области деформационных колебаний в группах CH_3 (1370 см^{-1}) свидетельствуют о незначительной разветвленности углеводородных цепей. Присутствие ароматической группы обнаруживается по полосам поглощения сильной интенсивности (1600 см^{-1}). Наличие специфической группы полос в области $1600\text{...}2000\text{ см}^{-1}$ соответствует обертонам группы SH в олигомерных блоках полистирольного типа. Малая интенсивность полос поглощения в области деформационных ($830\text{...}1000\text{ см}^{-1}$) и валентных ($1600\text{...}1690\text{ см}^{-1}$) колебаний в группах со связью $-\text{C}=\text{C}$ не позволяют однозначно судить о характере непредельности молекул НПССФ.

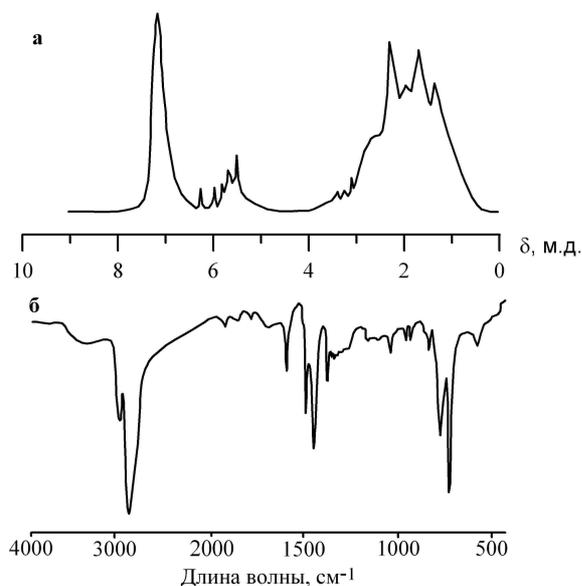
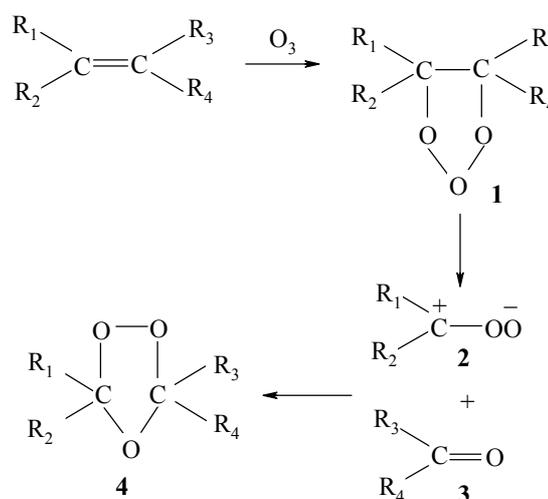


Рис. 1. ^1H ЯМР (а) и ИК-спектры (б) НПССФ

Таблица 2. Значения нормализованных интегральных интенсивностей I протонов НПССФ

| Тип протона, δ (м.д.) | I, % |
|--|-------|
| Ароматические А (6,2...8,0) | 23,67 |
| Олефиновые В (4,0...6,2) | 6,52 |
| Метильные и метиленовые в α -положении к бензольному кольцу С (2,0...3,6) | 35,18 |
| Метиновые парафинов и нафтенон D (1,5...2,0) | 18,42 |
| Метиленовые парафинов и нафтенон E (1,05...1,5) | 10,68 |
| Метильные F (0,5...1,05) | 5,53 |

Наличие в структуре НПССФ значительного количества непредельных связей, (бромное число 78 г $\text{Br}_2/100\text{ г}$), позволяет с достаточной точностью предположить, что реакция озона будет направлена именно на взаимодействие с олефиновыми фрагментами, так как константа скорости реакции очень высока ($k=4\cdot 10^4\text{...}5\cdot 10^5\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$). Взаимодействие озона с непредельными фрагментами НПССФ включает ряд последовательных превращений: 1,3-диполярное циклоприсоединение озона к двойным связям с образованием 1,2,3-триоксоланов (1), их распад на карбонильные соединения и карбонилосиды (2, 3), 1,3-диполярное циклоприсоединение промежуточных соединений с образованием 1,2,4-триоксоланов (4) [9, 10]:



Для озонированных НПССФ (ОНПССФ) были определены физико-химические характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Физико-химические характеристики ОНПССФ

| Характеристики | Конц. р-ра НПСС, % | Температура озонирования, $^{\circ}\text{C}$ | | | НПССФ |
|---|--------------------|--|------|------|-------|
| | | 5 | 20 | 60 | |
| Молекулярная масса, у.е. | 10 | 780 | 700 | 650 | 580 |
| | 20 | 750 | 600 | 600 | |
| | 40 | 700 | 600 | 600 | |
| Температура размягчения по КиШ, $^{\circ}\text{C}$ | 10 | 134 | 120 | 115 | 91 |
| | 20 | 130 | 118 | 108 | |
| | 40 | 115 | 109 | 95 | |
| Бромное число, г $\text{Br}_2/100\text{ г}$ | 10 | 68,6 | 69,6 | 71,0 | 78 |
| | 20 | 70,6 | 70,8 | 71,8 | |
| | 40 | 71,0 | 72,5 | 73,3 | |
| Активный кислород, % | 10 | 0,37 | 0,34 | 0,31 | 0 |
| | 20 | 0,26 | 0,22 | 0,17 | |
| | 40 | 0,18 | 0,17 | 0,16 | |
| Цвет 50%-го раствора, мг $\text{I}_2/100\text{ см}^3\text{ KI}$ | 10 | 150 | 175 | 175 | 240 |
| | 20 | 150 | 175 | 180 | |
| | 40 | 240 | 240 | 240 | |

Полученные результаты позволяют выявить общие закономерности процесса озонирования НПССФ. Установлено, что процесс озонирования

сопровождается снижением бромного числа, характеризующего содержание двойных связей, и увеличением активного кислорода (суммы озонидных, пероксидных и гидропероксидных групп). Появление в процессе озонирования полярных групп приводит к увеличению температуры размягчения и увеличению молекулярной массы. Следует также отметить, что озонирование НПС_{сф} приводит к улучшению цветности растворов, полученных на основе ОНПС_{сф}.

Увеличение концентрации раствора приводит к снижению степени озонирования (уменьшению содержания активного кислорода), увеличению молекулярной массы и температуры размягчения. Увеличение температуры процесса не приводит к существенному изменению степени озонирования и свойств полученных ОНПС.

Состав полученных ОНПС_{сф} также исследовали с помощью ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. На рис. 2 представлен ¹H ЯМР-спектр ОНПС, полученной при концентрации раствора НПС в ксилоле 10 мас. % и температуре процесса 5 °С.

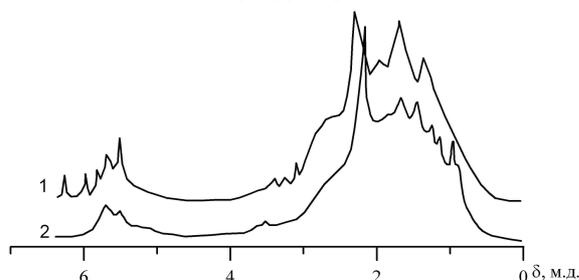


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектры: 1) НПС_{сф} и 2) ОНПС_{сф}

Из полученных ¹H ЯМР-спектров ОНПС, как и для исходных НПС, определяли значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов шести типов (табл. 4).

Таблица 4. Значения нормализованных интегральных интенсивностей I НПС_{сф}

| Тип протона, δ, (м.д.) | Конц. р-ра НПС, % | I, % | | | НПС _{сф} |
|------------------------|-------------------|--|-------|-------|-------------------|
| | | ОНПС _{сф} , полученные при температуре озонирования, °С | | | |
| | | 5 | 20 | 60 | |
| А (6,2...8,0) | 10 | 25,35 | 27,35 | 27,32 | 23,67 |
| | 20 | 24,97 | 25,64 | 24,97 | |
| В (4,0...6,2) | 10 | 5,80 | 6,15 | 6,07 | 6,52 |
| | 20 | 6,43 | 6,33 | 6,35 | |
| С (2,0...3,6) | 10 | 29,41 | 28,45 | 28,10 | 35,18 |
| | 20 | 28,15 | 27,78 | 28,19 | |
| D (1,5...2,0) | 10 | 25,24 | 23,10 | 16,61 | 18,42 |
| | 20 | 25,02 | 25,82 | 25,00 | |
| E (1,05...1,5) | 10 | 7,50 | 7,95 | 15,14 | 10,68 |
| | 20 | 10,33 | 10,20 | 10,34 | |
| F (0,5...1,05) | 10 | 6,7 | 7,00 | 6,76 | 5,53 |
| | 20 | 5,10 | 5,24 | 5,15 | |

В спектрах ОНПС_{сф} в процессе озонирования происходит уменьшение относительного содержа-

ния олефиновых протонов в области химического сдвига 4,0...6,2 м.д., что свидетельствует о разрушении двойных связей и подтверждается результатами измерения бромного числа. На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов ОНПС, полученных при концентрации раствора НПС в ксилоле 10 мас. % и температуре процесса 5 °С.

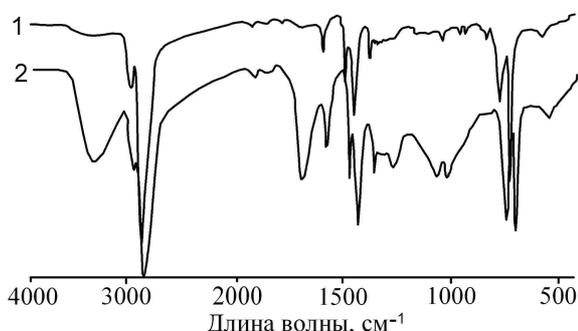


Рис. 3. ИК-спектры: 1) НПС_{сф} и 2) ОНПС_{сф}

В ИК-спектрах ОНПС_{сф} необходимо отметить появление полос поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1740...1700 см⁻¹) и области 3400...3000 см⁻¹, обусловленные колебаниями гидроксильных групп. Также происходит появление полосы поглощения в области 1080 см⁻¹, что свидетельствует об образовании озонидных кислородных мостиков.

На основе исходных и озонированных НПС были получены покрытия и исследованы их характеристики, табл. 5.

Таблица 5. Свойства покрытий на основе НПС_{сф} и ОНПС_{сф}

| Характеристики | Конц. р-ра НПС, % | ОНПС _{сф} , полученные при температуре озонирования, °С | | | НПС _{сф} |
|--------------------------|-------------------|--|----|----|-------------------|
| | | 5 | 20 | 60 | |
| Адгезия, балл | 10 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| | 20 | 1 | 1 | 1 | |
| | 40 | 2 | 2 | 2 | |
| Прочность при изгибе, мм | 10 | 4 | 4 | 4 | 12 |
| | 20 | 4 | 4 | 4 | |
| | 40 | 4 | 4 | 6 | |

Из результатов, приведенных в табл. 5, видно, что покрытия, полученные на основе ОНПС_{сф}, обладают улучшенными адгезионными и эластическими свойствами по сравнению с покрытием на основе исходной НПС_{сф}. Следует отметить, что все пленки имеют прозрачную однородную поверхность без посторонних включений.

Выводы

Исследовано озонирование растворов ароматических нефтеполимерных смол в интервале концентраций 10...40 мас. % и интервале температур 5...60 °С.

Показано, что в процессе озонирования НПС_{сф} происходит увеличение содержания активного кислорода, уменьшение величины бромного числа,

характеризующее наличие двойных связей. Молекулярная масса в процессе озонирования в целом изменяется незначительно. Появление полярных групп в структуре НПС_{Сф} приводит к увеличению температуры размягчения.

С другой стороны, увеличение концентрации раствора НПС приводит к снижению степени озонирования (содержание озонидных групп), уменьшению молекулярной массы и температуры раз-

мягчения. Увеличение температуры процесса не оказывает существенного влияния на степень озонирования, но приводит к снижению молекулярной массы и температуры размягчения.

Следует отметить, что озонированные нефтеполимерные смолы обладают меньшей цветностью, а покрытия на их основе обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве пленкообразующих компонентов для лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Ермилова Т.А., Могилевич М.М., Буданов Н.А. Малеинизация нефтеполимерных смол и их композиции с растительными маслами // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 2. – С. 3–5.
3. Братичак М.М., Ромашко І.С., Політкіова Л.Г., Мітіна Н.Е. Нафтополімерні смоли з функціональними групами. Синтез, властивості, застосування // Хім. пром-сть України. – 2006. – № 3. – С. 8–11.
4. Ермилова Т.А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. – Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. – 135 с.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Кинетика и механизм реакции озона с двойными связями // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – № 12. – С. 2344–2376.
6. Григорьев Е.И., Береснев В.В. Использование озона в химии и технологии синтетического каучука // Каучук и резина. – 1999. – № 6. – С. 35–41.
7. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А., Фитерер Е.П. Синтез и модификация нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. – 2004. – № 4. – С. 42–49.
8. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
9. Painter M.K., Hyung-Soo C., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Crossed ozonide formation in the ozonolysis of styrene // J. Chem. Soc. Perkin trans. – 1986. – Pt. 2. – № 7. – P. 1025–1028.
10. Гайфудинова Э.К., Береснев В.В. Исследование процесса озонлиза стирола // Ж. приклад. химии. – 1999. – Т. 72. – № 5. – С. 865–867.

Поступила 07.07.2009 г.

УДК 678.71

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ТРУБНЫХ МАРОК

В.С. Станкевич, С.М. Еремкин, Г.В. Несын

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: svse@niost.ru; ngv@niost.ru

Представлено описание каталитических систем, используемых для полимеризации и сополимеризации олефинов, в частности, этилена и высших α -олефинов, для выявления наиболее перспективных вариантов получения полиэтилена трубных марок. Объектом исследования являются катализаторы на основе переходных металлов, в том числе катализаторы Циглера-Натта, хромсодержащие оксидные, металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы. Сделан вывод о том, что наиболее перспективными катализаторами для получения полиэтилена трубных марок являются металлоцены.

Ключевые слова:

Каталитические системы, переходные металлы, полимеризация, сополимеризация, линейный полиэтилен, α -олефины, полиэтиленовые трубы.

Key words:

Catalytic systems, transition metals, polymerization, co-polymerization, linear polyethylene, α -olefins, polyethylene pipes.

Введение

В настоящее время в России в эксплуатации находится около 3 млрд м наружных трубопроводов и около 18 млрд м внутриметровых трубопроводов. В среднем по России износ систем водоснабжения составляет 58 %, и это приводит к тому, что ежегод-

ные потери по горячей и холодной воде составляют около 90 млрд р. Дальнейшее применение стальных трубопроводов при реконструкции, а тем более в новом строительстве, приведет к неоправданным затратам на этапе строительства и к лавинообразному росту расходов по замене изношенных трубопроводов. Единственный способ избежать