

УДК 541.64:547.759.32

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$** Е.И. ИONOва, А.А. Ляпков, Е.Б. Зяббарова,
В.Г. БондалетовТомский политехнический университет
E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru**ИONOва Елена Ивановна**, ассистент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: Ionova@tpu.ru

Область научных интересов: каталитический синтез нефтеполимерных смол, маркетинг химической промышленности.

Ляпков Алексей Алексеевич, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: alexdes@tpu.ru

Область научных интересов: катионная полимеризация и сополимеризация винильных соединений, математическое моделирование химико-технологических процессов.

Бондалетов Владимир Григорьевич, канд. хим. наук, доцент кафедры органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: bondaletovVG@mail.ru

Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол, кинетика реакции, свойства полимеров, маркетинг химической промышленности.

Зяббарова Евгения Борисовна, магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ.

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

Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол, кинетика реакций винильных мономеров.

Исследована сополимеризация дициклопентадиена и стирола в растворе толуола под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$. 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 стиролу, равное 5:3, соответствующее 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, стирол, константы сополимеризации, молекулярно-массовое распределение, тепловыделение в системе.

Key words:

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

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов – этилена и пропилена – образуется большое количество побочных продуктов, называемых жидкими продуктами пиролиза. Одним из перспективных направлений использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) – термопластичных полимеров с температурами размягчения от 60 до 150 °С, нашедшие широкое применение как заменители растительных и минеральных соединений [1].

Состав жидких продуктов пиролиза зависит не только от технологического 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) (всего $\approx 2\%$), в то время

как при использовании прямогонного бензина его содержание может достигать до 17...20 %, в то же время содержание стирола во фракции остается практически неизменным 20...26 %, и это напрямую сказывается на свойствах НПС, на что, в настоящее время, не обращают внимание производители.

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 эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали сополимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена со стиролом (СТ), присутствующих практически во всех фракциях жидких продуктов пиролиза, под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ в растворе толуола.

Из литературы 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 стирола проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [4]. Сополимеризацию 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 мольном соотношении 1:1 с концентрацией $17,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л в растворе толуола.

Дициклопентадиен фирмы ACROS Organics, с содержанием основного вещества 95 %, очищали от стабилизатора перегонкой под уменьшенным давлением ~ 6,6 кПа.

Стирол 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.

Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с плотностью 0,189 г/см³. Тетрахлорид титана 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 Et_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.

¹H ЯМР-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 кривой [6]. В результате эксперимента были получены термометрические кривые, преобразование которых в полулогарифмические кривые [7] позволило рассчитать наблюдаемые константы скорости сополимеризации (табл. 1).

Полученные значения наблюдаемых констант скорости сополимеризации нормировали по наибольшему в ряду увеличивающихся значений. Для сополимеризации стирола с дициклопентадиеном под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ нормировочным значением выбрана наблюдаемая константа скорости полимеризации стирола. По нормированным значениям констант брутто-скорости реакции сополимеризации был определен состав сополимера, который также контролировался методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таблица 1. Сополимеризация стирола с дициклопентадиеном под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ ($17,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

$C_{\text{СТ}}$, моль/л	$C_{\text{ДЦПД}}$, моль/л	$M_{\text{СТ}}$	$M_{\text{ДЦПД}}$	$10^3 \cdot k_{\text{НАБ}}$	$k_{\text{НОРМ}}$	ИКС	ЯМР
						$m_{\text{СТ}}$	$m_{\text{СТ}}$
0	1,137	0	1	14,55	0	0	0
0,169	0,995	0,145	0,855	6,44	0,174	0,198	0,154
0,338	0,853	0,284	0,716	10,43	0,282	—	0,251
0,511	0,711	0,418	0,582	12,50	0,338	0,357	0,316
0,681	0,568	0,545	0,455	13,70	0,371	0,386	0,399
0,851	0,426	0,666	0,334	16,03	0,434	0,430	0,444
1,021	0,284	0,782	0,218	18,57	0,502	0,515	0,559
1,192	0,142	0,893	0,107	23,11	0,625	0,650	0,640
1,362	0	1	0	84,12	1	1	1

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

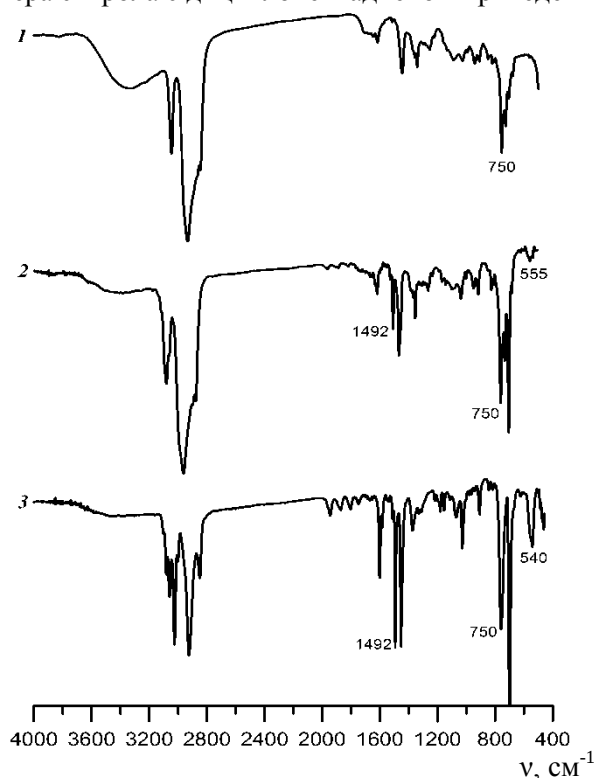


Рис. 1. ИК-спектры полидициклопентадиена (1), сополимера стирола с дициклопентадиеном (2) и полистирола (3), полученных в растворе толуола под действием каталитической системы $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_4$

В ИК-спектрах полистирола (ПС) и сополимера стирола с ДЦПД присутствует полоса поглощения монозамещенного бензола при 1492 см^{-1} , которая отсутствует в ИК-спектре полидициклопентадиена (ПДЦПД).

Расчет состава сополимера стирола 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 ПС, которое принимали за 1.

Определяли соотношение площадей пиков поглощения при 1492 и 750 см^{-1} в сополимерах (СПЛ) и рассчитывали состав сополимеров ($m_{\text{СТ}}$) 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 ^1H ЯМР-спектр сополимера стирола с дициклопентадиеном.

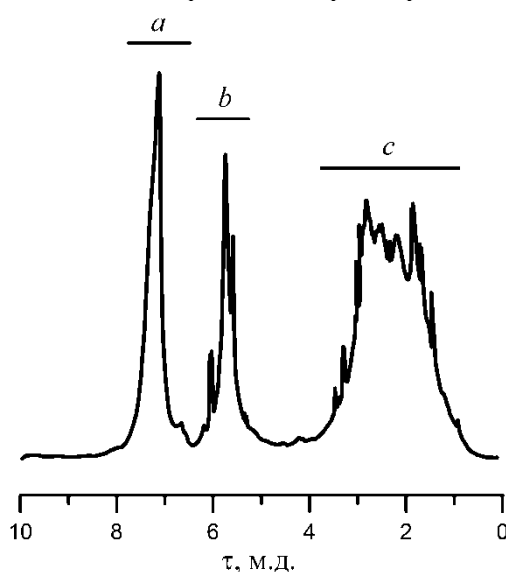
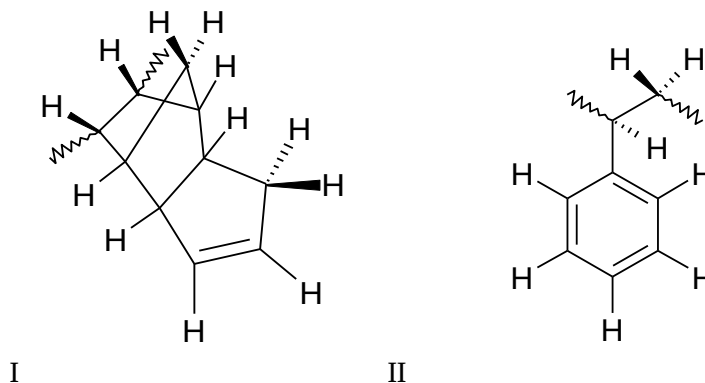


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр сополимера стирола с дициклопентадиеном: а) область сигналов ароматических протонов; б) область сигналов олефиновых протонов; с) область сигналов алифатических протонов

Расчет состава сополимера стирола с дициклопентадиеном по данным ^1H ЯМР-спектроскопии производили следующим образом. Элементарные 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 элементарном звене различно:



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

Элементарное звено полистирола (II) содержит 5 ароматических, 0 олефиновых и 3 алифатических протонов, или в долях – 0,625, 0 и 0,375, соответственно.

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

Расчет проводили по формуле:

$$m_{\text{СТ}} = 1 - \frac{1}{u_{\text{ДЦПД}}} \cdot \sum Y,$$

где $m_{\text{СТ}}$ – содержание звеньев индена в сополимере; $\sum Y$ – суммарная доля олефиновых протонов в ^1H ЯМР-спектре сополимера стирола с дициклопентадиеном; $u_{\text{ДЦПД}}$ – содержание олефиновых протонов в элементарном звене полидициклопентадиена.

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

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

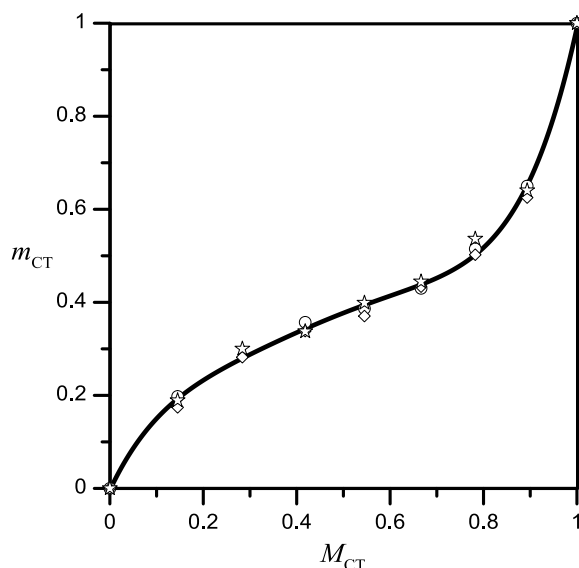


Рис. 3. Кривая состава сополимера стирола ($M_{\text{СТ}}$) с ДЦПД: $\circ$ – по данным ИК-спектроскопии; $\star$ – по данным ^1H ЯМР-спектроскопии; $\diamond$ – по нормированным значениям наблюдаемых констант скорости сополимеризации

По кривой состава сополимера рассчитаны константы сополимеризации [8], табл. 2.

Таблица 2. Расчетные значения констант сополимеризации стирола и дициклопентадиена

Метод определения	Стирол (r_1)	Дициклопентадиен (r_2)	Коэффициент корреляции
Файнемана–Росса правый	$0,11 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,2$	0,982
Файнемана–Росса левый	0	$0,57 \pm 0,03$	0,995
Келена–Тюдеша	$0,06 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,07$	0,952
Езриелева–Брохиной–Роскина	$0,08 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,06$	0,977

Значения обеих констант меньше 1, что может свидетельствовать о том, что в этом случае вероятно образуется чередующийся сополимер ($r_1 \cdot r_2 \ll 1$), причем более активным мономером в смеси является ДЦПД ($r_1 < r_2$). Кроме того, сополимер имеет в своем составе статистические звенья, поскольку кривая состава проходит ниже линии чередования. При

соотношении ДЦПД к стиролу, равное 5:3, кривая состава сополимера пересекает линию азеотропного состава.

Были найдены молекулярные массы сополимеров дициклопентадиена со стиролом. Молекулярные массы сополимеров экстремально зависят от содержания ДЦПД в сополимере, причем максимум приходится на соотношение ДЦПД к стиролу, равное 5:3, соответствующее азеотропной точке на кривой состава сополимера (рис. 4).

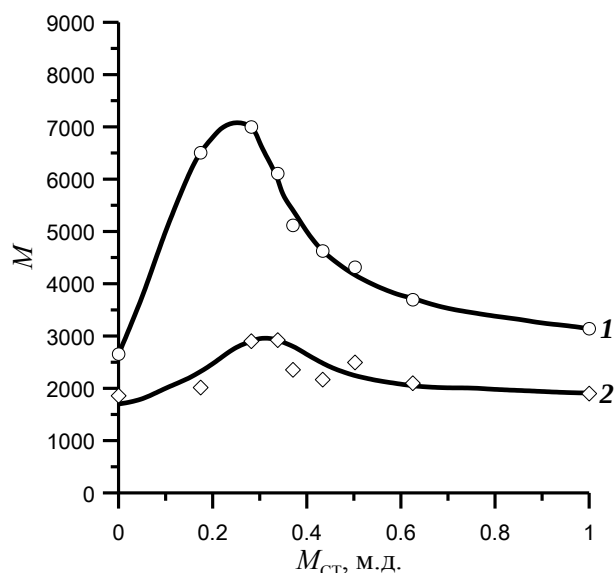


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы от содержания стирола в его сополимере с ДЦПД: 1) M_w ; 2) M_n

У всех полученных сополимеров наблюдалось унимодальное ММР, которое довольно резко сужалось с ростом содержания стирола в сополимере (рис. 5). В точке образования сополимера азеотропного состава наблюдался локальный экстремум на кривой зависимости ширины ММР от состава сополимера.

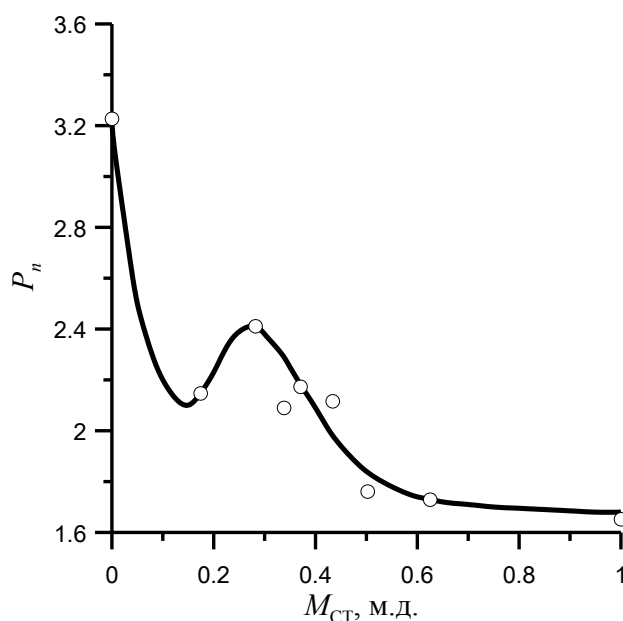


Рис. 5. Зависимость ширины ММР от содержания стирола в сополимере

Сополимеризация в адиабатическом реакторе позволила определить суммарное тепловыделение в системе. Посредством расчета теплового баланса, подробно описанного в [9, 10], было определено тепловыделение в системе и построена зависимость тепловыделения от содержания стирола в исходной смеси (рис. 6).

Как видно, и в этом случае наблюдается экстремальная зависимость тепловыделения от содержания в сополимере ДЦПД с минимумом в азеотропной точке. При увеличении в исходной мономерной смеси содержания стирола, возрастает вероятность образования блочных звеньев полистирола, в результате тепловыделение в системе увеличивается вследствие значительно большей теплоты полимеризации стирола по сравнению с таковой величиной для ДЦПД.

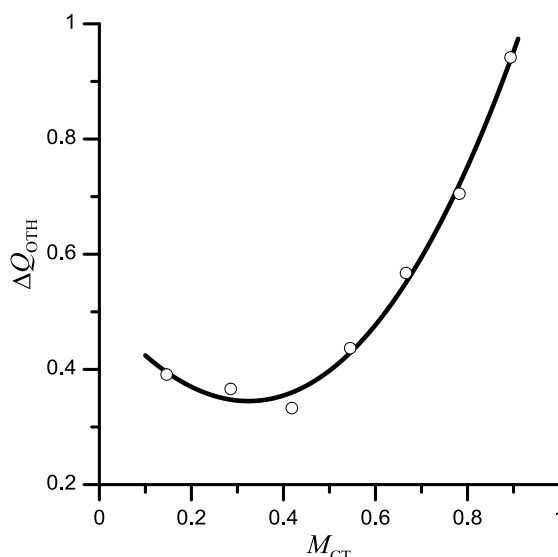


Рис. 6. Тепловыделение в процессе сополимеризации стирола ($M_{ст}$) с ДЦПД

Образование блочных звеньев полистирола в сополимере подтверждено ИК-спектрами сополимеров стирола с ДЦПД (рис. 1), в которых полоса поглощения при $550...555\text{ см}^{-1}$ отвечает образованию цепочек из 2..3 последовательных звеньев стирола [11].

Выводы

Методом термометрии исследована сополимеризация дициклопентадиена со стиролом в растворе толуола под действием каталитической системы $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$. По полученным наблюдаемым константам брутто-скорости реакции сополимеризации определен состав сополимера, который также контролировался методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Установлено, что дициклопентадиен является более активным мономером в изучаемой сополимеризации.

Исследовано молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров. Показано, что структура сополимеров дициклопентадиена со стиролом определяется более активным мономером – дициклопентадиеном. Согласно полученным данным наличие дициклопентадиена в исходной смеси мономеров приводит к получению сополимеров, обогащенных чередующимися структурами. В точке образования сополимера азеотропного состава наблюдаются экстремумы на кривых зависимости тепловыделения и молекулярных масс от содержания в сополимере дициклопентадиена.

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 нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 192–197.
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Соплимеризация дициклопентадиена с инде-ном под действием тетрахлорида 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 тетрахлорида 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. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Фитерер Е.П., Евдокимов А.В. Калориметрическое исследование сополимеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 36–39.
10. 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.
11. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

Поступила 08.11.2011 г.