

1994. – V. 36. – № 2. – P. 179-290.
11. *Kapteijn, F.* Monoliths in multiphase catalytic processes / F. J. Kapteijn, Heiszwolf, T. Nijhuis, J. Monlijn // Catalyst Technology. – 1999. – V. 3. – №1. – P. 24-41.
 12. *Zwinkels, M.F.M.* // Catalytic Materials for High-Temperature Combustion / M.F.M. Zwinkels, S.G. Jasras, P.G. Menon, T.A. Griffin // Catal. Rev.-Sci. Eng., – 1993. – V. 35. – №3. – P. 319-358.
 13. *Пахомов, Н.А.* Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов / Н.А. Пахомов, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – №5. – С. 711-727.
 14. *Борщ, В.Н.* Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов / В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид // Доклады академии наук. – 2008. – Т. 419. – №6.– С. 775-777.
 15. *Завьялова, У.Ф.* Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления CO и углеводородов / У.Ф. Завьялова, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная и В.В. Лунин, Н.Б. Шитова, Н.Д. Рыжова, А. Н. Шмаков, А. И. Низовский, П.Г. Цырульников // Кинетика и катализ. – 2005. – Т.46. – №5. – С. 795-800.
 16. *Mukasyan, A.S.* Novel approaches to solution – combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Dinka // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2007. – V.16. – №1. – P. 23-35.
 17. *Schubert, U.* Syntesis of inorganic materials / U. Schubert, N. Husing // Wiley-VCH:Weinheim, 2000. – 396 pp.

□Авторы статьи:

Шикина Надежда Васильевна, ведущий инженер ИК СО РАН, Email: shikina@catalysis.s.ru	Гаврилова Анна Алексеевна, аспирант ИУХМ СО РАН, Email: gavraa@catalysis.s.ru	Ушаков Владимир Александрович, к.х.н., научн. сотр. ИК СО РАН, Email: ushakov@catalysis.ru	Исмагилов Зинфер Ришатович, член-корп РАН, , дирек- тор ИУХМ СО РАН, , Email: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru
---	--	--	--

УДК 541.64

**В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, М. М. Дубова, О. В. Бондалетов,
А. Н. Кошеварова**

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$

В настоящее время для получения олиф, клеев, лаков и красок, а также в качестве мягчителей в резиновых и других композициях широко используют нефтеполимерные смолы (НПС). НПС – синтетические низкомолекулярные смолы, получаемые катионной или радикальной полимеризацией непредельных соединений различных фракций жидких продуктов пиролиза [1]. Основной сырьевой базой для синтеза НПС служат отходы и побочные продукты нефтехимических производств, и прежде всего, непредельные фракции пироконденсата, который образуется при пиролитическом разложении прямогонных бензинов.

Широкое применение нефтеполимерных смол обусловлено тем, что они обладают многообразными цennыми физическими и химическими свойствами. Однако наряду с достоинствами НПС обладают некоторыми недостатками: окисляемостью, низкой адгезией, недостаточной совместимостью с оксидированными растительными маслами. Улучшения характеристик смол и расшире-

ния областей их применения можно достичь, как в результате химической модификации синтезированных НПС различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом, α, β -ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) и др. [2], так и в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций [3, 4]. И в том, и в другом случае модификация позволяет ввести в структуру синтезированных олигомерных продуктов активные функциональные группы, что придает сополимерам ряд новых свойств: улучшенные адгезионные и прочностные свойства, повышенную температуру размягчения, хорошую совместимость с окисленными растительными маслами и возможность дальнейшей модификации. При получении модифицированных смол кроме метода модификации и

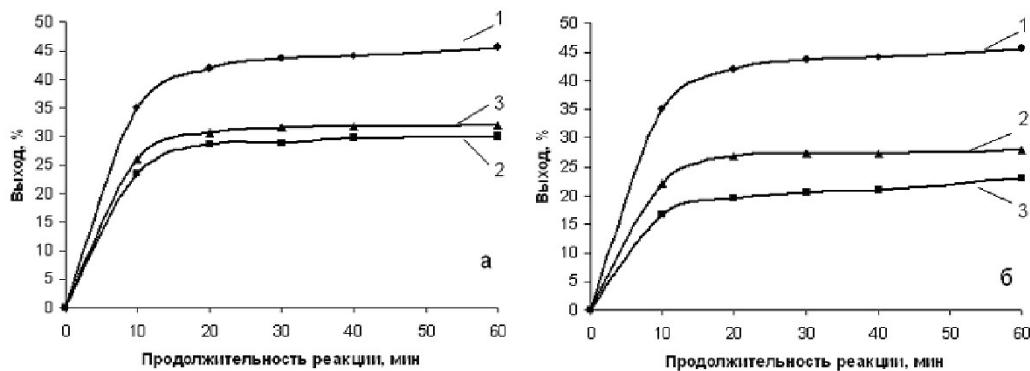


Рис. 1. Зависимости выхода смол от продолжительности (со)полимеризации ЦФ (1а, 1б), ЦФ и 10 % ЭА (2а), ЦФ и 20 % ЭА (3а); ЦФ и 10 % БА (2б), ЦФ и 20 % БА (3б)

типа модифицирующего агента существенную роль играет и выбор фракции жидкого продукта пиролиза. Так, ранее было показано, что модифицированные смолы на основе циклопентадиеновой фракции имеют наиболее светлую окраску по сравнению со смолами на основе фракции С₉ или дициклопентадиеновой [4-6].

В связи с вышеизложенным и с целью расширения ассортимента модифицированных смол была поставлена задача – исследовать сополимеризацию непредельных соединений циклопентадиеновой фракции жидкого продукта пиролиза и эфиров акриловой кислоты под действием каталитической системы Циглера-Натта и изучить свойства полученных сополимеров.

Методика и техника эксперимента

В качестве исходной фракции для получения модифицированных НПС взята техническая дициклопентадиеновая фракция (ДФ) с температурами выкипания 110...190 °C жидкого продукта пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», содержащая 50...55 % дициклопентадиена. Предварительной перегонкой при атмосферном давлении исходной ДФ получена циклопентадиеновая фракция (ЦФ), которая содержала 18...20 % реакционноспособного циклопентадиена и не подлежала хранению.

Модифицирующими агентами выбраны этиловый и бутиловый эфиры акриловой кислоты: этилакрилат (ЭА) и бутилакрилат (БА), взятые в количестве 10 и 20 % от массы фракции. Мономеры перед синтезом перегоняли при пониженном давлении.

Сополимеризацию ЦФ и акриловых мономеров проводили при температуре 60 °C под действием каталитической системы четыреххлористый титан TiCl₄ – диэтилалюминий хлорид Al(C₂H₅)₂Cl, взятых в эквимолярном соотношении, по методике, описанной в работе [4]. Концентрация TiCl₄ равнялась 2 %. Al(C₂H₅)₂Cl использовали в виде раствора в гептане с концентрацией 0,199 г/см³. После завершения реакции каталити-

ческую систему дезактивировали оксидом пропилена. Выделение смол проводили методом удаления непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении или осаждением смол из реакционного раствора в этиловый спирт.

ЯМР ¹Н-спектры смол в CDCl₃ записывали на ЯМР-Фурье спектрофотометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker», внутренний стандарт ГМДС. Морфологию поверхности пленок исследовали с помощью оптического микроскопа Nikon и бесконтактного 3D-профилометра MICRO. Хроматограммы смесей непрореагировавших углеводородов записывали на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, стальной капиллярной колонкой 15 м, имеющей внутренний диаметр – 0,25 мм, неподвижную жидкую фазу – апиенон L, газ-носитель – азот. Технические характеристики покрытий на основе смол исследовали по стандартным методикам [7].

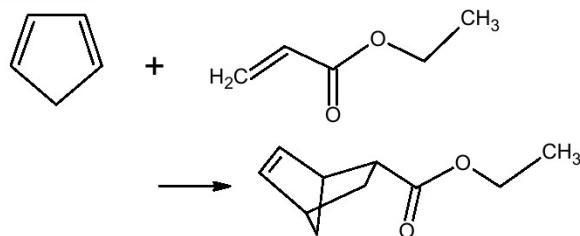
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости выхода смол, полученных (со)полимеризацией ЦФ и ЭА (БА), от продолжительности процесса представлены на рис. 1, из которого видно, что изменение состава исходной фракции за счет введения модифицирующего агента (акриловых мономеров) приводит к снижению выхода модифицированных смол.

Данные результаты свидетельствуют о высокой скорости сополимеризации – максимальный выход смол достигается в течение 15...20 мин, а при дальнейшем увеличении продолжительности процесса наблюдается незначительный прирост сополимера.

Снижение выхода смол при полимеризации модифицированной фракции, вероятно, связано с образованием малореакционноспособного продукта взаимодействия акрилового мономера с циклопентадиеном (аддукта) по реакции, известной как реакция Дильса-Альдера и протекающей по принципу 1,4-присоединения диенофилла к со-пряженным кратным связям диена. В исследуемой

системе в качестве диена выступает циклопентадиен, а в качестве диенофилла – эфир акриловой кислоты:



Доказательством образования аддукта является наличие в ЯМР ^1H -спектрах модифицированных смол сигналов с химическим сдвигом 6,2...6,25 м.д., характерных для олефиновых протонов аддукта и отсутствующих в спектрах немодифицированных смол (рис. 2). Правильность отнесения сигналов подтверждается сравнением ЯМР ^1H -спектров экспериментальных образцов со спектром модельного соединения – аддукта, рассчитанным с помощью программы ACD/Labs 6,00. При выделении смолы посредством удаления непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении аддукт остается в составе НПС (рис. 2, 2), а при осаждении смолы в этанол он практически полностью отмывается (рис. 2, 3) и переходит в фильтрат, о чем свидетельствует ЯМР ^1H -спектр последнего (рис. 2, 4).

Анализ непрореагировавших (остаточных) углеводородов, выполненный методом газожидкостной хроматографии, показал, что полученные смолы содержат звенья циклопентадиена, индена, стиrolа, α -метилстирола и эфира акриловой кислоты (рис. 3).

10 %-е растворы модифицированных смол имеют более темную окраску (80...150 мг I_2 / 100 см 3 КІ) по сравнению с растворами немодифицированных смол (50...80 мг I_2 / 100 см 3 КІ), но более светлую по сравнению с модифицированными смолами, полученными на основе фракций С₉ и ДФ. При использовании эфиров акриловой кислоты получаются более светлые смолы (80...100 мг I_2 / 100 см 3 КІ), чем при использовании эфиров метакриловой кислоты (100...150 мг I_2 / 100 см 3 КІ) [6].

Из дезактивированных оксидом пропилена реакционных растворов смол (НПС_{ЦФ1}, НПС_{ЦФ1+10БА}, НПС_{ЦФ1+20БА}) методом полива были нанесены покрытия на металлические, стеклянные и жестяные подложки. Качество и технические показатели полученных покрытий, определенные по электронным фотографиям поверхности (табл. 1) и стандартным методикам (табл. 2), свидетельствуют о хорошей совместимости модифицированных смол с оксидированными растительными маслами (ОПМ) и об улучшении эластичности и адгезии покрытий на их основе. Шероховатость оценивали по параметрам: R_a – среднее арифметическое отклонение профиля, R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам.

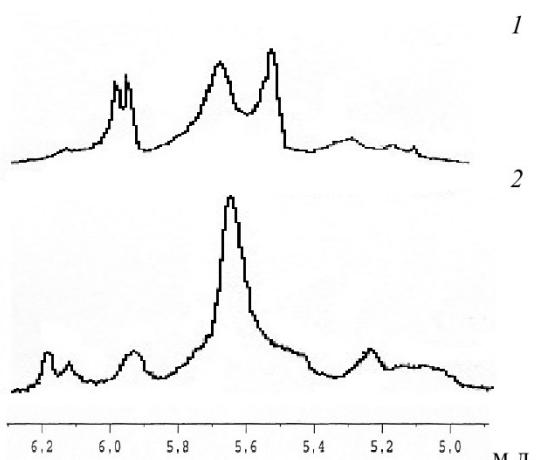


Рис. 2. Фрагменты ЯМР ^1H -спектров нефтеполимерных смол, полученных (со)полимеризацией ЦФ (1), ЦФ и 10 % ЭА (2, 3), и продукта, выделенного из фильтрата при переосаждении смолы (4). Образцы 1, 2, 4 получены после удаления непрореагировавших углеводородов, образец 3 – переосаждением смолы в этанол

Таблица 1. Шероховатость покрытий на основе НПС, полученных сополимеризацией циклопентадиеновой фракции и эфиров акриловой кислоты

Образец	Шероховатость, мкм	
	R_a	R_z
НПС _{ЦФ1}	0,429	1,95
НПС _{ЦФ1+10БА}	0,391	2,31
НПС _{ЦФ1+20БА}	0,29	1,78
НПС _{ЦФ1+ОПМ}	0,231	1,37
НПС _{ЦФ1+10БА+ОПМ}	0,114	0,616

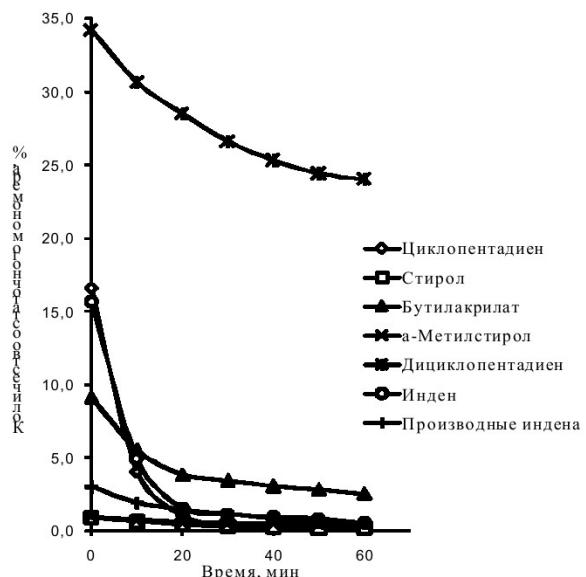


Рис. 3. Изменение количества остаточных мономеров со временем.

Покрытия на основе масляно-смолянных композиций (НПС_{ЦФ1+ОПМ}, НПС_{ЦФ1+10БА+ОПМ}), содержащих равные количества масла и смолы,

имеют адгезию – 1 балл, прочность при изгибе – 1 мм, прочность при ударе – до 15 см.

Увеличение количества эфира свыше 10 % приводит к снижению шероховатости покрытий, но при этом также снижаются адгезия и эластичность (прочность при изгибе) покрытий. Существенного влияния длины алкильного заместителя на свойства покрытий не выявлено.

Выводы

Сополимеризацией цикlopентадиеновой фракции и эфиров акриловой кислоты под действием каталитической системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$

мерные смолы, содержащие сложноэфиры группы, с улучшенными характеристиками: цвет растворов, адгезия, прочность при изгибе, совместимость с окисленными растительными маслами.

Образование аддукта по реакции Дильса-Альдера в результате взаимодействия цикlopентадиена и эфира акриловой кислоты снижает выход смол в процессе сополимеризации.

Использование модифицированных смол в составе масляно-смоляных композиций позволяет экономить до 50 % природных продуктов (окисленных масел).

Таблица 2. Технические свойства покрытий НПС, полученных сополимеризацией цикlopентадиеновой фракции и эфиров акриловой кислоты

Количество БА (ЭА) от массы ЦФ, %	Свойства покрытий			
	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг
БА				
0	3	10	3	0,2
10	1	4	5	0,6
20	3	8	5	0,6
ЭА				
10	1	4	5	0,6
20	3	8	5	0,6

синтезированы модифицированные нефтеполи-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы / Ю.В. Думский [и др.] // Каучук и резина, 1988. – № 12. – С. 30–32.
3. Сополимеризация алкенилароматических мономеров продуктов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом / Р.Г. Исмайлова [и др.] // Доклады АН Азерб. ССР, 1968. – Т. 24. – № 1. – С. 11–13.
4. Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы / В.Г. Бондалетов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, 2008. – № 10. – С. 19–23.
5. Использование дициклопентадиеновой фракции для получения модифицированной нефтеполимерной смолы / О.В. Бондалетов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 20–24.
6. Использование цикlopентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / О.В. Бондалетов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 77–82.
7. Лившиц, М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высш. школа, 1987. – 264 с.

□Авторы статьи:

Бондалетов

Владимир Григорьевич,
канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. E-mail: bondaletoVG@mail.ru.

Бондалетова

Людмила Ивановна,
канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. E-mail: bondli@tpu.ru.

Дубова

Мария Михайловна,
студент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов наук Института природных ресурсов ТПУ. E-mail: mashuta@sibmail.com.

Кошеварова

Александра Николаевна,
магистрант каф. технологии органических веществ и полимерных материалов наук Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84

Бондалетов
Олег Владимирович,
канд. хим. наук, научный сотрудник
ОАО «ТомскНИПИнефть». E-mail:
OlegBondaleto@yahoo.com.