

На правах рукописи



БОНДАЛЕТОВ ОЛЕГ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ
СМОЛ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск-2011

Работа выполнена на кафедре технологии основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений Томского политехнического университета.

Научный руководитель доктор химических наук,
профессор
Сутягин Владимир Михайлович

Официальные оппоненты доктор химических наук,
профессор
Филимошкин Анатолий Георгиевич

кандидат химических наук
Новоселова Лариса Юрьевна

Ведущая организация ООО «Томскнефтехим»

Защита состоится « 11 » мая 2011 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал.
(факс 8(382-2)491457, e-mail: dissovnet@ipc.tsc.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХН СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2011 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Сагаченко Т. А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Рациональное использование побочных продуктов и отходов нефтехимических производств является основной стратегией развития промышленности. Такими крупнотоннажными побочными продуктами, образующимися при получении низших олефинов (этилена и пропилена), являются жидкие продукты пиролиза углеводородного сырья, содержащие ценные диеновые и алкенилароматические соединения. Их использование позволяет существенно снизить затраты при производстве олефинов. Как в нашей стране, так и за рубежом жидкие продукты пиролиза являются исходным сырьем для получения нефтеполимерных смол (НПС), применяемых для сокращения расхода дорогих и дефицитных природных продуктов (растительных масел, канифоли, древесно-пирогенных смол и др.).

Одним из методов получения НПС является катионная полимеризация непредельных соединений жидких продуктов пиролиза, достоинствами которой являются проведение процесса при низких температурах и атмосферном давлении, более высокие, по сравнению с радикальной полимеризацией, скорость процесса и конверсия мономеров.

В связи с возрастающими требованиями к свойствам полимерных материалов актуальными задачами являются разработка способов получения реакционноспособных полимеров, вовлечение в качестве исходных компонентов сополимеризации новых мономеров, а также вопросы химической модификации полученных сополимеров.

Ввиду ограниченности применения НПС в качестве самостоятельного пленкообразующего возникает необходимость их функционализации, которая позволит повысить совместимость с окисленными растительными маслами и алкидными смолами, а также с пигментами при получении красок и эмалей. Улучшение технических характеристик НПС может быть достигнуто как за счет введения функциональных групп в структуру НПС (полимераналогичные превращения) или введения различных добавок в ее состав, так и при сополимеризации исходного сырья с различными ненасыщенными соединениями. В связи с этим большое значение приобретает разработка методов химической модификации, позволяющих придавать НПС новые физико-химические свойства и тем самым расширять области их практического использования. Необходимость решения этих вопросов определяет актуальность данной работы.

Цель исследования. Целью работы являлась разработка способа получения модифицированных нефтеполимерных смол путем сополимеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза с эфирами акриловой и метакриловой кислот под действием тетрахлорида титана (ТХТ) и каталитических систем Циглера-Натта и использование полученных смол в качестве компонентов лакокрасочных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. установить основные закономерности сополимеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза (фракция C₉, дициклопентадиеновая и циклопентадиеновая фракции) с эфирами акриловой и метакриловой кислот под действием ТХТ и каталитической системы Циглера-Натта;

2. исследовать структуру комплексов ТХТ с метилакрилатом с помощью квантово-химических расчетов и спектральных методов, оценить суммарные заряды на атомах, энтальпию образования комплексов, изменение электронной плотности двойной связи мономера при образовании комплекса;

3. изучить кинетику сополимеризации непредельных соединений жидких продуктов пиролиза и модифицирующего агента термометрическим методом;

4. исследовать физико-химические свойства полученных модифицированных НПС и технические характеристики пленок на их основе;

5. выявить возможности использования модифицированных смол в качестве компонентов лакокрасочных материалов.

Научная новизна

1. Впервые исследована кинетика сополимеризации бутилметакрилата (БМА) как с индивидуальными мономерами, входящими в состав фракций жидких продуктов пиролиза (стирол, инден, циклопентадиен, дициклопентадиен), так и с фракциями (C₉, дициклопентадиеновая и циклопентадиеновая фракции) под действием ТХТ термометрическим методом. Установлено, что сополимеризация протекает через стадию образования комплекса БМА–ТХТ–БМА, впоследствии взаимодействующего с мономерами фракций с образованием модифицированных НПС.

2. Показано, что комплекс БМА–ТХТ–БМА способен инициировать процесс полимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза; установлен ряд их активности по отношению к комплексу: инден > циклопентадиен > дициклопентадиен > стирол.

3. Установлены основные закономерности сополимеризации: зависимость выхода и конверсии мономеров от продолжительности процесса, природы и количества модифицирующего мономера, состава фракций жидких продуктов пиролиза, типа катализатора и дезактиватора каталитической системы.

4. Установлены зависимости физико-химических свойств модифицированных смол от количества и вида акрилового мономера, состава фракций жидких продуктов пиролиза, природы катализатора.

5. Исследованы комплексы метилакрилата и тетраоксида титана различного строения и состава с помощью полуэмпирического метода РМб, на основании чего предложен механизм инициирования сополимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза и эфиров акриловой и метакриловой кислот.

Практическая значимость

1. В результате исследования сополимеризации БМА и непредельных соединений жидких продуктов пиролиза (фракция С₉, дициклопентадиеновая и циклопентадиеновая фракции) под действием ТХТ термометрическим методом определены тепловые эффекты отдельных стадий процесса: комплексообразования, сополимеризации и дезактивации катализатора.

2. Разработан способ синтеза модифицированных смол, позволяющий в мягких условиях под действием ТХТ и каталитической системы Циглера-Натта с высокой скоростью и высокой степенью превращения исходных компонентов фракций получать модифицированные НПС с выходом 37...54 %, которые по ряду показателей значительно превосходят немодифицированные.

3. Разработаны рецептуры пигментированных лакокрасочных материалов на основе модифицированных НПС и их композиций с окисленным подсолнечным маслом, которые могут быть рекомендованы к внедрению в лакокрасочной промышленности.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Способ получения модифицированных нефтеполимерных смол сополимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья и акриловых мономеров под действием ТХТ и каталитических систем Циглера-Натта.

2. Зависимости выхода, состава и свойств модифицированных смол от типа каталитической системы, природы и количества модифицирующего мономера, состава фракций жидких продуктов пиролиза.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на IX и XII Международных научно-практических конференциях «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2006, 2009); на Международных научно-практических конференциях «Нефтегазопереработка и нефтехимия» (Уфа, 2006), «Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007» (Уфа, 2007), «Нефтегазопереработка-2009» (Уфа, 2009); на Международной научно-практической Интернет-конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте'2008» (Одесса, 2008); на Международной научно-практической Интернет-конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2009» (Одесса, 2009); на X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2009); на III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2009); на X Юбилейной Всероссийской конференции и XI Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 27 печатных работ, в том числе 9 статей, из них 8 в журналах, включенных в список ВАК;

3 патента; 1 положительное решение по заявке на выдачу патента; 14 тезисов и материалов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов, изложена на 158 с., содержит рисунков – 29, таблиц – 52, приложений – 2 и список литературных источников, включающий 210 наименований.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных химических и физико-химических методов исследования, взаимно подтверждающих и дополняющих друг друга, техническими возможностями и высокой чувствительностью используемой аппаратуры.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе – литературном обзоре – выполнен анализ отечественной и зарубежной научно-технической и патентной информации, касающейся рационального использования побочных продуктов нефтехимических производств (жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья), направленного на получение нефтеполимерных смол. Детально рассмотрено одно из направлений нефтехимии – получение модифицированных полимеров и олигомеров, в частности нефтеполимерных смол, содержащих в составе функциональную группу.

Проведенный литературный обзор показал, что НПС и их модификации являются широко востребованными продуктами, которые могут быть получены как радикальной, так и ионной полимеризацией. Однако синтез НПС радикальной полимеризацией, осуществляемый при высоких температурах (термическая полимеризация) или в течение длительного времени (инициированная полимеризация) не позволяет достичь высокого выхода продуктов. Более перспективным является метод катионной полимеризации, позволяющий проводить процесс в мягких условиях с более высокой скоростью, обеспечивая высокую степень превращения сырья. Наибольший интерес среди катализаторов ионной полимеризации представляют каталитические системы Циглера-Натта, олигомеризация с использованием которых протекает в гомогенной среде, что позволяет точно контролировать параметры течения процесса и, соответственно, получать смолы требуемого качества.

Улучшение свойств НПС может быть достигнуто путем модификации самих смол или исходного сырья. Для получения эффективных заменителей продуктов природного происхождения наиболее перспективным методом представляется модификация исходного сырья для синтеза НПС непредельными кислотами, их ангидридами или эфирами.

Одним из основных направлений применения НПС является использование их в производстве лакокрасочных материалов для сокращения расхода пищевых растительных масел.

Анализ литературных данных позволил сформулировать цели и задачи исследования.

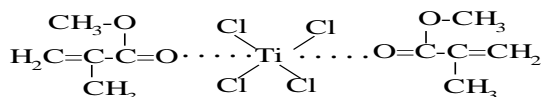
Во второй главе – экспериментальной части – приводится состав используемых фракций жидких продуктов пиролиза с температурой выкипания 110...190 °С: фракция С₉, дициклопентадиеновые фракции (ДФ1, ДФ2), содержащие 38...56 % дициклопентадиена (ДЦПД), и циклопентадиеновые (ЦФ1, ЦФ2), полученные перегонкой ДФ1 и ДФ2 с содержанием 18...20 % циклопентадиена (ЦПД); описание методик синтеза модифицированной НПС и масляно-смоляных композиций; а также применяемые химические и физико-химические методы исследования.

Третья и четвертая главы – результаты исследований и их обсуждение – посвящены исследованию сополимеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза с эфирами акриловой и метакриловой кислот под действием ТХТ и каталитических систем Циглера-Натта, разработке способа получения модифицированных НПС, изучению их свойств и возможности использования в качестве компонентов лакокрасочных материалов – пленкообразующих веществ.

Получение модифицированных НПС (третья глава)

Наиболее перспективным способом получения модифицированных НПС является метод введения полярных сомономеров в исходное сырье – ненасыщенные фракции жидких продуктов пиролиза и дальнейшая их каталитическая полимеризация. В качестве модифицирующих агентов выбраны эфиры метакриловой и акриловой кислот: метилметакрилат, бутилакрилат, гексилакрилат и др.

При каталитической (катионной) полимеризации активны все непредельные углеводороды, входящие в состав фракций жидких продуктов пиролиза, тогда как акриловые мономеры не способны полимеризоваться под действием катионных катализаторов, таких как апротонные кислоты (ТХТ или тетрахлорид олова) или алкилпроизводные металлов (триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид). Известно, что инициаторами многих процессов ионной полимеризации могут выступать донорно-акцепторные комплексы, или полимеризация протекает через промежуточные стадии их образования. В литературных источниках имеются сведения о том, что метилметакрилат способен образовывать устойчивый комплекс с TiCl₄:



Нами были получены комплексы ТХТ и бутилметакрилата (БМА) различного состава и исследована возможность участия их в сополимеризации с непредельными соединениями фракций жидких продуктов пиролиза.

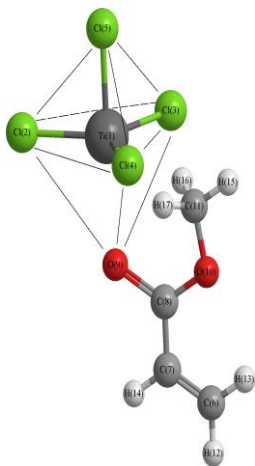
В ЯМР ^1H -спектре комплекса БМА–ТХТ состава 2 : 1 наблюдали смещение сигналов олефиновых протонов бутилметакрилата (δ , 5,47 и 6,02 м.д.) и метиленовых протонов в α -положении к кислороду эфирной группы (δ , 4,08 м.д.) в область слабых полей (δ , 5,80; 6,46 и 4,50 м.д., соответственно). Аналогичное смещение в слабое поле сигналов олефиновых протонов замечено в спектрах комплексов ТХТ с другими эфирами. Поскольку величина химического сдвига, в первую очередь, определяется электронной плотностью на атоме водорода, которая зависит от электроотрицательности соседнего атома, то полученные результаты свидетельствуют об изменении электронной плотности на двойной связи и атоме кислорода карбонильной группы, т.е. группах, способных участвовать в комплексообразовании с ТХТ. Образование π -комплексов ТХТ с винильной группой БМА подтверждают и ИК-спектры, в которых наблюдается снижение полосы поглощения валентных колебаний двойной связи на 53 см^{-1} , комплексообразование по карбонильной группе подтверждает смещение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -группы на $29,3\text{ см}^{-1}$.

Попытка провести полимеризацию комплексов «ТХТ–эфир» состава 1 : 2 под действием каталитической системы ТХТ – диэтилалюминийхлорид, взятых в мольном соотношении 1 : 1; при концентрации ТХТ, равной 2 %; при $80\text{ }^\circ\text{C}$; в течение 2 ч не привела к образованию полимера. Однако при сополимеризации их с мономерами жидких продуктов пиролиза образуются НПС с выходом 37...54 %.

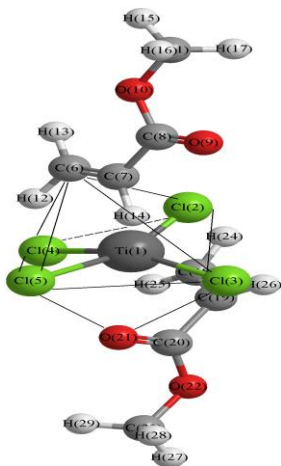
Исследование полученных комплексов необходимо для установления механизма инициирования сополимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза с эфирами. Для решения поставленной задачи были смоделированы комплексы метилакрилата (МА), как наиболее простой молекулы из рассматриваемых эфиров, и ТХТ различного состава и строения: эквимолярного (1:1); при избытке ТХТ (1:2) и недостатке (2:1) и рассчитаны заряды на атомах, дипольные моменты, кратности образующихся связей с помощью полуэмпирического метода PM6 программы MORAC 2009.

При образовании пятикоординационного комплекса ТХТ–МА состава 1:1 с координацией металла преимущественно по карбонильной группе получена конформация тригональной бипирамиды (комплекс 1). При добавлении донора (МА) идет образование шестикоординационных комплексов ТХТ–МА состава 1:2 октаэдрической конформации *цис*- и *транс*-формы с координацией атома металла ТХТ по карбонильной и двойной связи метилакрилата. Вероятность образования комплексов с участием двух карбонильных групп эфиров выше ($-1464,32\text{ кДж/моль}$, комплекс 3), но это не

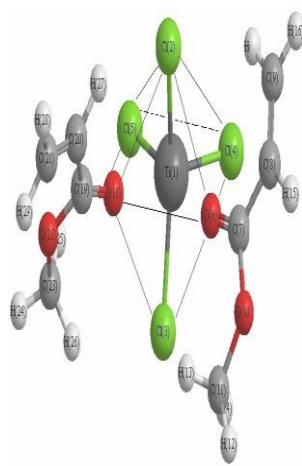
исключает комплексообразование по двойной связи и карбонильной группе (-1463,18 кДж/моль, комплекс 2).



Комплекс 1



Комплекс 2



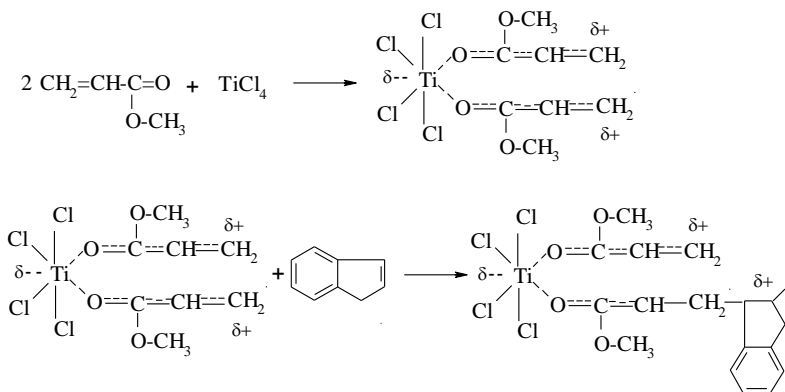
Комплекс 3

Образование комплекса приводит к поляризации π -электронов двойной связи, снижению общего заряда и кратности связи, перераспределению зарядов в молекуле мономера (табл. 1).

Таблица 1 – Значения заряда на двойной связи и дипольного момента мономеров и комплекса

Мономер	Относительный заряд на двойной связи	Дипольный момент, Д
Метилакрилат	-0,463	2,507
МА–ТХТ–МА, 3 комплекс	-0,432	8,244
Стирол	-0,449	0,029
Инден	-0,306	0,792
Циклопентадиен	-0,310	0,724
Дициклопентадиен	-0,385 (норборненовая) -0,318 (циклопентеновая)	0,376

Двойная связь метилакрилата в комплексе (табл. 1) становится более электронодефицитной, чем в исходной молекуле мономера, в результате чего становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами фракций жидких продуктов пиролиза (инденом, циклопентадиеном, стиролом и др.), имеющими избыток электронной плотности на двойной связи и высокую полярность, характеризующуюся соответствующим значением дипольного момента.



Результаты исследования сополимеризации акриловых мономеров с непредельными соединениями фракций жидких продуктов пиролиза согласуются с результатами расчетов (табл. 1) и показывают, что на реакционную способность мономеров в процессе сополимеризации оказывают влияние и полярность мономера, и значение заряда на двойной связи, но более значимым в исследуемом процессе является полярность мономера, определяющая высокую активность индена и цикlopентадиена в сополимеризации с акриловыми мономерами.

Для целенаправленного получения смол с заданными свойствами необходимо было изучить кинетику сополимеризации непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза и модифицирующего агента (например, БМА). В связи с этим была поставлена задача исследовать кинетику отдельных стадий сополимеризации комплексов БМА и ТХТ, в первую очередь, с индивидуальными непредельными соединениями фракций (стирол, инден, ЦПД, ДЦПД), а затем и с самими фракциями (фракция С₉, ДФ1, ЦФ1) термометрическим методом. Кинетику исследовали при различных концентрациях ТХТ на установке, позволяющей проводить процесс в адиабатическом режиме с непрерывной регистрацией температурного профиля реакции. Полученная при этом термометрическая кривая является и кинетической.

Нами была смоделирована система, представляющая разбавленный раствор одного из мономеров жидких продуктов пиролиза в толуоле и дополнительно содержащая 10 % БМА. Концентрации вносимых в реакционную массу ТХТ и БМА выбраны в соответствии с возможностью образования комплексов различного строения (1:1 или 1:2), а также для моделирования системы с недостатком и избытком ТХТ по отношению к БМА.

Термометрическая кривая, на которой можно выделить стадии: взаимодействие ТХТ с толуолом (1), образование комплекса БМА с ТХТ (2), дополнительное образование комплекса БМА с ТХТ (3), сополимеризация

комплекса БМА–ТХТ–БМА со стиролом (4), дезактивация комплексов ТХТ (5), представлена на рисунке 1.



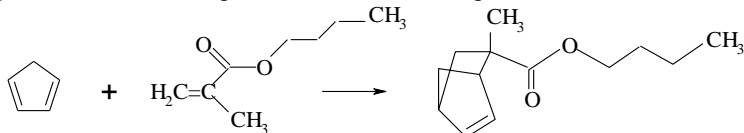
Рисунок 1 – Термометрическая кривая сополимеризации

После прекращения выделения тепла, вызванного взаимодействием ТХТ с толуолом (1 стадия), в реакционную массу вносили БМА. Вторая стадия процесса – образование комплекса ТХТ с БМА – характеризуется более значительным тепловым эффектом. На основании полученных кинетических кривых комплексообразования рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции (k_n) и установлено, что они остаются постоянными при

увеличении концентрации ТХТ. Это свидетельствует об образовании комплекса БМА–ТХТ одного и того же состава 2:1. Полученные результаты согласуются с литературными данными и результатами выполненных нами расчетов и спектральных исследований. Тепловой эффект комплексообразования составляет 22,7 кДж/моль. Выделение тепла на третьей стадии процесса при использовании концентраций ТХТ, вносимых на первой стадии и недостаточных для образования комплекса БМА–ТХТ–БМА, также вызвано комплексообразованием.

На основании кинетических кривых четвертой стадии процесса – сополимеризации комплекса с индивидуальными непредельными соединениями фракций или с исследуемыми фракциями – были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции (k_n). Установлено, что при сополимеризации комплекса БМА–ТХТ–БМА со стиролом при низкой концентрации ТХТ скорость процесса выше, чем при более высокой концентрации ТХТ. Это, вероятно, можно объяснить типом активных центров: при низких концентрациях ТХТ инициирование осуществляется сольватно-разделенными ионными парами, а при высоких концентрациях ТХТ – контактными ионными парами. k_n скорости сополимеризации БМА–ТХТ–БМА с инденом, ЦПД и ДЦПД увеличивается пропорционально концентрации ТХТ, что обусловлено более высокой активностью этих мономеров и отсутствием влияния типа активных центров. Получены значения констант скорости роста цепи k_p : 0,2937; 0,6158; 0,9093 л/(моль·с) для сополимеризации комплекса с инденом, ЦПД и ДЦПД соответственно. Как видно, взаимодействие ЦПД и ДЦПД с комплексом протекает с высокой скоростью, но при этом не выделено значимых количеств полимерных продуктов. В этом случае, вероятно, после образования олигомерных продуктов (тримеров, тетрамеров) реакция прекращается. Причем

одновременно с олигомеризацией протекает взаимодействие БМА с ЦПД с образованием малореакционноспособного аддукта по реакции Дильса-Альдера, что было подтверждено ЯМР ^1H -спектроскопией:



Сополимеризация фракций С₉, ДФ1, ЦФ1 с комплексом БМА–ТХТ–БМА в аналогичных условиях приводит к результатам, наблюдаемым при сополимеризации индивидуальных мономеров, представляющих фракцию: стирол, ДЦПД, ЦПД. Тепловые эффекты сополимеризации фракций С₉, ДФ1 и ЦФ1 с комплексом БМА–ТХТ–БМА составляют 12,4; 12,0 и 58,4 кДж/моль. Для проверки возможности иницирования полимеризации комплексом БМА–ТХТ–БМА в аналогичных условиях записаны термометрические кривые полимеризации индивидуальных мономеров и исследуемых фракций под действием комплекса (без внесения дополнительного количества ТХТ). После выделения и анализа ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопией полученных продуктов установлено, что комплекс способен самостоятельно иницировать процесс полимеризации, приводящий к получению модифицированных смол, а дополнительное внесение ТХТ увеличивает скорость процесса.

Пятая стадия процесса – дезактивация ТХТ оксидом пропилена характеризуется значительным выделением тепла, тепловой эффект дезактивации составляет 841,2 кДж/моль.

Таким образом, при исследовании кинетики установлено, что способность мономеров к сополимеризации с комплексом БМА–ТХТ–БМА отличается от способности этих же мономеров к катионной полимеризации под действием ТХТ. Наиболее активными мономерами во взаимодействии с комплексом являются инден и ЦПД, что объясняется их более высокой полярностью. На основании полученных результатов можно заключить, что катионная сополимеризация комплекса БМА–ТХТ–БМА с мономерами фракций жидких продуктов пиролиза может быть использована для получения модифицированных НПС.

Далее была поставлена задача – выявить основные закономерности сополимеризации непредельных соединений фракций (С₉, ДФ1, ДФ2, ЦФ1, ЦФ2) жидких продуктов пиролиза и эфиров акриловой и метакриловой кислот под действием ТХТ и каталитических систем ТХТ–алюминийорганическое соединение (АОС) и разработать на их основе способ получения модифицированных смол.

Сополимеризацию фракций жидких продуктов пиролиза, модифицированных 10 или 20 % акрилового мономера изучали в условиях: ТХТ (2 %) или каталитическая система ТХТ–АОС в мольном соотношении 1 : 1 при концентрации ТХТ равной 2 %; 60...80 °С, продолжительность

синтеза – 120 мин. Дополнительно в реакционную массу вносили необходимое для образования комплекса «ТХТ–акриловый мономер» (состава 1:2) количество ТХТ.

Зависимости выхода смол от времени (со)полимеризации фракции С₉, приводящей к получению смолы НПС_{С₉}; фракции С₉ совместно с 10 % метилметакрилата (ММА) – НПС_{С₉+10ММА} и 20 % ММА – НПС_{С₉+20ММА} под действием системы ТХТ–диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) представлены на рис. 2. Выход смол и конверсия мономеров различных фракций – в табл. 2.

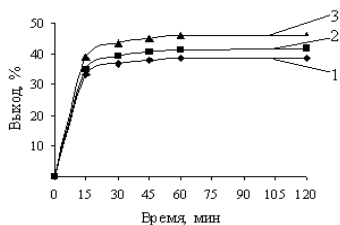


Рисунок 2 – Зависимости выхода смол от времени (со)полимеризации фракции С₉ (1), С₉ и 10 % ММА (2), С₉ и 20 % ММА (3)

Полученные результаты показывают, что практически максимальное значение выхода смол достигается за 40...90 мин при использовании фракции С₉ и дициклопентадиеновых фракций (ДФ1, ДФ2), а при использовании циклопентадиеновых фракций (ЦФ1, ЦФ2) время реакции сокращается до 30...40 мин при одновременном снижении температуры процесса от 80 до 60 °С.

Таблица 2 – Выход смол и конверсия мономеров при (со)полимеризации фракций и БМА (каталитическая система ТХТ–ДЭАХ)

Фракция	Выход смол при содержании БМА (%)			Конверсия мономеров при содержании БМА (%)		
	0	10	20	0	10	20
С ₉	38,5	41,3	42,4	73,0	74,3	71,5
ДФ1	56,9	54,0	49,5	68,5	63,8	57,6
ДФ2	48,0	37,0	40,1	70,7	52,2	54,6
ЦФ1	55,3	42,0	40,2	66,2	49,6	46,6
ЦФ2	50,0	35,0	30,1	73,6	49,4	40,9

Увеличение содержания БМА в составе фракции С₉ не приводит к ожидаемому увеличению выхода и конверсии мономеров – пропорционально увеличению количества непредельных соединений во фракции. В случае использования ДФ и особенно ЦФ наблюдается снижение выхода с ростом количества БМА. Этот факт можно объяснить наличием во всех фракциях различных количеств (4...20 %) циклопентадиена и протеканием наряду с его полимеризацией взаимодействия с диенофилом, в качестве которого выступает БМА, по реакции Дильса–Альдера.

Из анализа выявленных закономерностей синтеза модифицированных смол следует, что сополимеризация различных фракций ЖПП с акриловым мономером, используемым в виде комплекса с ТХТ, приводит к получению модифицированных смол с выходом 37...54 %, причем использование

каталитической системы ТХТ–АОС позволяет увеличить выход на 12...26 % по сравнению с ТХТ. Заметного влияния вида АОС (триэтилалюминия или ДЭАХ) в каталитической системе и длины алкильного радикала в акриловом мономере не выявлено.

Доказательством получения модифицированных НПС на основе исследуемых фракций и акриловых мономеров являются сигналы протонов в ЯМР ¹H-спектрах с химическим сдвигом 4,1-4,2 м. д., свойственные метиленовым протонам в α-положении к кислороду эфирной группы акрилового мономера. Протоны с таким же химическим сдвигом в спектрах немодифицированных НПС отсутствуют. Все полученные смолы являются ненасыщенными углеводородными смолами, что подтверждается наличием сигналов олефиновых протонов (δ, 4,5...6,2 м. д.), причем максимальную неопределенность имеют смолы на основе циклопентадиеновых фракций. В ИК - спектрах модифицированных смол, появляются полосы поглощения карбонильной (1720...1730 см⁻¹) и эфирной групп (1100...1150 см⁻¹), отсутствующие в спектрах немодифицированных смол и также подтверждающие образование сополимеров.

Состав полученных смол, найденный по содержанию остаточных мономеров, определенному методом ГЖХ, представлен в табл. 3. Видно, что все синтезированные смолы являются олигомерными продуктами, содержащими звенья индена, ЦПД, стирола и акрилового мономера в различном соотношении в зависимости от используемой исходной фракции.

Таблица 3 – Состав модифицированных бутилметакрилатом НПС

Моно- мер	Состав НПС (мол. доля), полученных сополимеризацией				
	С ₉	ДФ1	ДФ2	ЦФ1	ЦФ2
с 10 % БМА					
ЦПД	0,2	0,2	0,2	0,4	0,5
Стирол	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1
БМА	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ДЦПД	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1
Инден	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2
с 20 % БМА					
ЦПД	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5
Стирол	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1
БМА	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
ДЦПД	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1
Инден	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2

Увеличение содержания БМА в исходной фракции практически не приводит к изменению состава смол на основе ЦФ1 и ЦФ2, содержащих в составе реакционноспособные мономеры – ЦПД и инден. Содержание БМА в смолах на основе фракции С₉ и ДФ1 и ДФ2 растет при увеличении содержания БМА в исходной фракции. Таким образом, смолы на основе

фракции С₉ – стирол-инден-дициклопентадиеновые с отдельными звеньями БМА, а на основе фракций ДФ и ЦФ – инден-дициклопентадиеновые с отдельными звеньями БМА.

Введение акриловых звеньев в состав смол углубляет окраску их растворов (200...900 мг I₂/100 см³ KI) по сравнению с немодифицированными смолами (60...500 мг I₂/100 см³ KI). Следует отметить, что использование циклопентадиеновых фракций в сополимеризации или использование эфиров акриловой кислоты (этилакрилата, бутилакрилата, гектилакрилата) приводит к получению более светлых смол (200...400 мг I₂/100 см³ KI). Этот же результат достигается при замене катализатора ТХТ на каталитическую систему ТХТ-ДЭАХ.

Модифицированные НПС, полученные сополимеризацией всех исследуемых фракций (кроме С₉) и акриловых мономеров, со временем теряют растворимость в ароматических углеводородах и становятся неплавкими за счет процессов окисления в атмосферных условиях и структурирования. Поэтому сразу после синтеза из реакционных растворов, представляющих собой растворы модифицированных смол в ароматических углеводородах, методом полива были получены пленки. Технические показатели пленок в сравнении с показателями пленок на основе немодифицированных НПС представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства пленок на основе модифицированных бутилметакрилатом НПС

НПС на основе		Свойства пленок			
Фракция	БМА, %	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг
С ₉	0	3	16	4	0,2
	10	2	14	5	0,2
	20	1	12	6	0,2
ДФ1	0	3	14	3	0,2
	10	3	8	3	0,4
	20	1	2	3	0,4
ДФ2	0	4	12	3	0,4
	10	3	6	3	0,4
	20	2	2	3	0,4
ЦФ1	0	3	10	3	0,2
	10	2	8	5	0,6
	20	1	2	10	0,8
ЦФ2	0	3	10	3	0,2
	10	1	8	10	0,6
	20	1	1	10	0,6

Образцы модифицированных смол на основе фракции С₉ представляют олигомерные продукты с молекулярной массой в интервале 600...800. Они

характеризуются повышенной температурой размягчения по сравнению с немодифицированными смолами, причем увеличение содержания БМА в составе исходной фракции и переход от ТХТ к каталитическим системам ТХТ-ДЭАХ приводит к увеличению температуры размягчения.

Все полученные модифицированные НПС совместимы с окисленными растительными маслами, а пленки, политые из растворов синтезированных смол, обладают более высокой адгезией и эластичностью по сравнению с немодифицированными НПС (табл. 4). Указанные свойства позволяют использовать модифицированные смолы для получения лакокрасочных материалов.

Получение масляно-смоляных композиций и лакокрасочных материалов на их основе (четвертая глава)

Вплоть до начала XX века в качестве сырья для получения лакокрасочных материалов (ЛКМ) использовались натуральные продукты, в основном растительные масла и древесные смолы. В настоящее время применяют большое количество синтетических пленкообразующих материалов, сырьем для которых являются продукты нефтехимических производств. Наиболее важным компонентом ЛКМ является пленкообразующее вещество, которое и определяет способ нанесения, формирование покрытия, адгезию к подложке, механические свойства, стойкость к химическим и атмосферным воздействиям.

Успешное использование при производстве ЛКМ нефтеполимерной смолы Пиропласт-2, полученной термической олигомеризацией непредельных углеводородов фракции C_8-C_9 жидких продуктов пиролиза, во многом объясняется ее совместимостью с окисленными растительными маслами. Основное достоинство масляно-смоляных композиций заключается в простоте изготовления, экономии растительных масел, а также меньшей стоимости за счет использования недорогих НПС. Однако было обнаружено, что смолы, полученные полимеризацией различных фракций жидких продуктов пиролиза, особенно с высоким содержанием стирола и дициклопентадиена, характеризуются плохой совместимостью с растительными маслами. Для достижения однородности масляно-смоляных связующих часто применяют добавки полимеров или других соединений в качестве третьего компонента или проводят совмещение масел и смол при высоких температурах. Перечисленные приемы ведут к повышению стоимости масляно-смоляных композиций. Нами предлагается решение этой проблемы за счет использования модифицированной акриловыми мономерами нефтеполимерной смолы, хорошо совмещающейся с окисленными растительными маслами при комнатной температуре.

Пленки на основе масляно-смоляных композиций, полученных совмещением при комнатной температуре окисленного подсолнечного масла (ОПМ) и немодифицированных НПС, синтезированных полимеризацией непредельных соединений фракций C_9 и ДФ, в процессе отверждения мутнеют, что вызвано ограниченной совместимостью компонентов

композиций. При замене указанных НПС на модифицированные 10 и 20 % бутилметакрилата НПС на основе фракций С₉, ДФ и ЦФ нами были получены масляно-смоляные композиции различного состава, из растворов которых методом полива на жестяные и стеклянные пластинки нанесены пленки. Анализ свойств пленок показал, что замена 40..60 % ОПМ не приводит к ухудшению адгезии, прочности при изгибе пленок при одновременном значительном сокращении времени высыхания. Свойства масляно-смоляных композиций ОПМ – НПС состава 50 : 50 мас. % представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Свойства пленок на основе масляно-смоляных композиций (ОПМ : НПС = 50 : 50 мас. %) и ОПМ

НПС на основе		Свойства пленок					
Фракция	БМА, %	Время высыхания, ч	Адгезия, балл	Влагопоглощение, %	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм	Цвет, мг I ₂ /100 см ³ KI
С ₉	0	24	2	0,11	5	1	120
	10	24	1	0,21	10	1	250
	20	7	1	0,44	5	1	600
ДФ2	0	150	1	0,07	3	1	120
	10	16	2	0,09	5	1	300
	20	14	2	0,16	5	1	300
ЦФ1	0	48	1	0,10	5	6	50
	10	18	1	0,21	10	1	120
	20	24	1	0,22	7	1	150
ОПМ	0	270	1	0,01	15	1	50

Для придания эстетической привлекательности, защитных свойств и других вспомогательных свойств (прочности, твердости) совместно с пленкообразующим веществом в ЛКМ используются пигменты. В данной работе в качестве пигмента использовали красный железоксидный пигмент – оксид железа (III) красно-коричневого цвета. При внесении его в среду пленкообразователя – раствора немодифицированной смолы в толуоле – образуется быстро расслаивающаяся суспензия, в то время как при использовании растворов модифицированных БМА смол образующаяся дисперсная масса является устойчивой. Данный факт объясняется наличием полярных групп в молекуле модифицированной смолы, вследствие чего она становится дифильной, и ее поверхностная активность, зависящая от гидрофильно-липофильного баланса, характеризующего соотношение полярных и неполярных групп в молекуле, повышается. С помощью чашечного истритателя ИВ-1 были получены пигментированные ЛКМ с высокой агрегативной устойчивостью. По истечении 3 минут диспергирования пигмента и модифицированных НПС на основе фракций С₉ и ДФ, и 8 минут – для НПС на основе ЦФ, они имели степень перетира, равную 2,5 мкм по прибору «Клин». Покрытия на основе полученных ЛКМ

высыхали в течение 10...15 мин, имели однородную ровную поверхность, характеризующуюся более высокими техническими показателями (твёрдостью 0,4...1,2 кг, прочностью при изгибе 1...3 мм, прочностью при ударе 5...15 см) по сравнению с непигментированными плёнками (табл. 4), низким влагопоглощением (0,01...0,02 %) и укрупненностью (18...62 г/м²), значительно ниже требований стандарта (ГОСТ Р 51691-2000).

Поскольку свойства масляно-смоляных композиций по ряду показателей превосходят свойства НПС, то для получения пигментированных ЛКМ в качестве пленкообразующего вещества была использована масляно-смоляная композиция, содержащая ОПМ и НПС в соотношении 50 : 50 мас. %. ЛКМ на основе масляно-смоляной композиции обладают более высокими значениями прочности при ударе (25...50 см) при сохранении остальных показателей на прежнем уровне. Увеличение прочности при ударе вызвано процессами структурирования при формировании покрытия за счет химических реакций, протекающих при высыхании растительного масла. Время высыхания покрытий не превышает 24 ч и не требует внесения сиккативов, роль которых, вероятно, отчасти выполняют продукты дезактивации каталитического комплекса, присутствующие в составе смол.

Исследование морфологии поверхности покрытий, полученных на основе пигментированных образцов НПС и масляно-смоляных композиций, показало, что использование модифицированных смол улучшает совместимость компонентов ЛКМ и распределение пигмента в пленкообразующем за счет наличия полярных групп в составе смолы. В результате этого снижается шероховатость поверхности покрытия (табл. 6). Применение масляно-смоляных композиций (НПС_{ДФ1}+ОПМ) еще больше снижает этот показатель.

Таблица 6 – Шероховатость поверхности лакокрасочного покрытия на основе НПС и красного железистого пигмента

Пленкообразующее вещество	Шероховатость, мкм	
	R _a	R _z
НПС _{С9}	1,070	4,930
НПС _{С9+10БМА}	0,471	2,340
НПС _{С9+20БМА}	0,738	4,030
НПС _{ДФ1}	4,66	31,0
НПС _{ДФ1+10БМА}	0,562	3,23
НПС _{ДФ1+20БМА}	1,61	7,53
НПС _{ЦФ1}	0,429	1,95
НПС _{ЦФ1+10БМА}	0,391	1,88
НПС _{ЦФ1+20БМА}	0,290	1,78
НПС _{ДФ1} +ОПМ	1,03	5,71
НПС _{ДФ1+10БМА} +ОПМ	0,144	0,79
НПС _{ДФ1+20БМА} +ОПМ	0,22	1,41

Сравнение свойств ЛКМ, полученных при использовании различных пленкообразующих веществ и красного железоксидного пигмента (табл. 7), показало, что замена ОПМ на модифицированную НПС вызывает снижение прочности при ударе, но одновременно с этим улучшается укрывистость и значительно снижается время высыхания покрытия. Применение масляно-смоляных композиций, в которых 50 % ОПМ заменено на НПС, позволило получить ЛКМ с хорошей адгезией, эластичностью, укрывистостью, имеющие повышенную прочность при ударе и низкое время высыхания, т. е. не уступающие по свойствам материалам на основе природного сырья (ОПМ).

Таблица 7 – Свойства ЛКМ (содержание пигмента 25...30 %)

Показатели	ОПМ	НПС _{С9+10БМА}	НПС _{Д102+10БМА}	НПС _{Д101+10БМА}	НПС _{С9+10БМА} + ОПМ	НПС _{Д102+10БМА} + ОПМ	НПС _{Д101+10БМА} + ОПМ
Время высыхания, ч	24*	0,5	0,5	0,5	24	24	24
Адгезия, балл	1	4	2	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см	40	5	10	15	25	45	50
Твердость, кг	1,0	0,6	0,8	1,2	1,0	1,0	1,2
Укрывистость, г/м ²	85	45	24	24	41	28	26
Влагопоглощение, %	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01

*при внесении сиккатива 0,27 % сиккатива (кобальтовая соль жирных кислот)

Выводы

1. Впервые исследована кинетика сополимеризации фракций жидких продуктов пиролиза (С₉, дициклопентадиеновая и циклопентадиеновая фракции) и мономеров, входящих в состав фракций (стирол, инден, циклопентадиен, дициклопентадиен) с бутилметакрилатом под действием тетрахлорида титана и установлено, что первой стадией процесса является образование комплекса ТХТ–БМА состава 1 : 2. Показано, что комплекс способен инициировать процесс сополимеризации, активность мономеров в котором уменьшается в ряду: инден > ЦПД > ДЦПД > стирол.

2. Исследована структура комплексов тетрахлорида титана с метилакрилатом с помощью полуэмпирического метода РМб и установлено, что минимальная энтальпия образования соответствует шестикоординационному комплексу ТХТ–метилакрилат состава 1 : 2 октаэдрической конформации *цис*-формы с преимущественной координацией по карбонильной группе. Показано, что в результате комплексообразования двойная связь метилакрилата становится более электронодефицитной, что

определяет возможность сополимеризации его с мономерами жидких продуктов пиролиза. Предложен механизм инициирования сополимеризации.

3. Установлены основные закономерности сополимеризации, на основании которых разработан способ получения модифицированных смол, позволяющий в мягких условиях (температура 60...80 °С, атмосферное давление) под действием ТХТ и каталитической системы Циглера-Натта (концентрация ТХТ 2 %, соотношение ТХТ–диэтилалюминийхлорид равно 1:1) с высокой скоростью (продолжительность реакции 0,5...1,5 ч) и высокой степенью превращения непредельных соединений фракций (46,6...77,9 %) синтезировать модифицированные НПС с выходом 37...54 % и комплексом новых свойств.

4. Показано, что модифицированные нефтеполимерные смолы по ряду показателей (адгезия 1...2 балла, прочность при изгибе 1...4 мм, совместимость с окисленными растительными маслами и пигментами) значительно превосходят немодифицированные смолы, полученные под действием тетраоксида титана и каталитических систем Циглера-Натта, и могут найти применение как пленкообразующие вещества в лакокрасочной промышленности.

5. На основе композиций модифицированных нефтеполимерных смол и окисленного подсолнечного масла разработаны пигментированные лакокрасочные материалы с комплексом свойств, превосходящих свойства аналогичных композиций с немодифицированными смолами. Использование разработанных масляно-смоляных композиций позволит сократить расход растительных масел на 50 %.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях

1. **Бондалетов О.В.** Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы / В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Е.В. Акимова, В.М. Сулягин, О.В. Бондалетов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 10. – С. 19-23.
2. **Бондалетов О.В.** Модифицированные нефтеполимерные смолы как пленкообразующие для ЛКМ смол / В.Г. Бондалетов, Толмачева В.Я., Е.П. Фитерер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 3. – С. 22-25.
3. **Бондалетов О.В.** Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами / В.М. Сулягин, О.В. Бондалетов, Е.П. Фитерер, Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, О.Н. Григорьева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 98-101.
4. **Бондалетов О.В.** Сополимеризация жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров / О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова,

- И.В. Тюменцева, В.Г. Бондалетов, В.М.Сутягин // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 24-28.
5. **Бондалетов О.В.** Исследование свойств лакокрасочных покрытий на основе модифицированных бутилметакрилатом нефтеполимерных смол / О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, И.А. Кустова, В.Г. Бондалетов, Е.П. Фитерер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 10. – С. 18-22.
 6. **Бондалетов О.В.** Использование дициклопентадиеновой фракции для получения модифицированной нефтеполимерной смолы / О.В. Бондалетов, В.Г. Бондалетов, В.Д. Огородников, Л.И. Бондалетова, А.С. Уварова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 20-24.
 7. **Бондалетов О.В.** Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.А. Гричневская // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 77-82.
 8. **Бондалетов О.В.** Исследование комплексов акриловых мономеров с тетрахлоридом титана методом ЯМР ^1H -спектроскопии / О.В. Бондалетов, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова, В.В. Бочкарев // Ползуновский вестник. – 2010. – Т. 3. – С. 144-147.
 9. **Бондалетов О.В.** Исследование влияния состава каталитического комплекса на молекулярно-массовое распределение нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков, Л.И. Бондалетова, О.В. Бондалетов, Е.И. Ионова // Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007: Материалы Международной научно-практической конференции в рамках VII конгресса нефтегазопромышленников России – Уфа, 22-25 мая 2007. – Уфа: Институт нефтехимпереработки РБ, 2007. – С. 245-246.
 10. **Бондалетов О.В.** Олигомеризация фракций жидких продуктов пиролиза с акриловыми мономерами / О.В. Бондалетов, И.В. Тюменцева, В.Г. Бондалетов // Олигомеры-2009: Тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров – Волгоград, 7-11 сентября 2009. – Волгоград: ВолгГТУ, 2009. – С. 51.
 11. **Бондалетов О.В.** Исследование физико-механических характеристик модифицированных нефтеполимерных смол / О.В. Бондалетов, А.С. Уварова, Л.А. Гричневская // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – Бийск, 29-30 мая 2009. – Бийск: Изд. АлтГТУ, 2009. – С. 11-12.
 12. **Бондалетов О.В.** Исследование кинетики сополимеризации стирола и бутилметакрилата термометрическим методом / М.Э. Таванова, О.В. Бондалетов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции

студентов и аспирантов – Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – С. 201-202.

13. **Патент 2359977 Российская Федерация**, МПК C08F 240/00. Способ получения модифицированных нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Фитерер Е.П., **Бондалетов О.В.**, Акимова Е.В.; патентообладатель ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» – № 2008119764/04, заявл. 19.05.2008, опубл. 27.06.2009, Бюл. № 18.
14. **Патент 2375380 Российская Федерация**, МПК C08F 240/00, C 08F 6/02. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., **Бондалетов О.В.**; патентообладатель ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» – № 2008122648/04, заявл. 04.06.2008, опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34.
15. **Патент 2395531 Российская Федерация**, МПК C08F 240/00, C 08F 6/08. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Ионова Е.И., **Бондалетов О.В.**; патентообладатель ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» – № 2008150973/04, заявл. 22.12.2008, опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21.
16. **Положительное решение по заявке № 2009121060** от 04.08.2010, МПК C08F 240/00. Масляно-смоляная композиция / **Бондалетов О.В.**, Бондалетова Л.И., Кушнyreва Т.В., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., заявл. 02.06.2009.