

# ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА МОНОАЛКОКСИТРИХЛОРИДОВ ТИТАНА

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Л.Э. Солдатенко, В.Д. Огородников

*Работа посвящена исследованию олигомеризации фракции жидких продуктов пиролиза с повышенным содержанием циклопентадиена с использованием каталитической системы на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида. Получены светлые нефтеполимерные смолы, обладающие улучшенными техническими характеристиками. Исследовано влияние алкоксидного заместителя, входящего в состав каталитического комплекса, на выход нефтеполимерных смол.*

## ВВЕДЕНИЕ

Побочными продуктами этилен-пропиленовых производств являются жидкие продукты пиролиза (ЖПП), содержащие в своем составе до 50 – 60 % непредельных углеводородов. Одним из наиболее квалифицированных и наименее затратных направлений использования ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС) – олигомерных продуктов, находящих широкое применение в лакокрасочной и шинной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, для приготовления проклеивающих составов и изготовления нетоксичных древесных плитных материалов.

При разделении ЖПП, выкипающих в интервале температур от 130 до 200 °С, существует возможность получать фракции, обогащенные дициклопентадиеном (ДЦПД). Кроме него в состав сложных углеводородных систем, каковыми являются фракции жидких продуктов пиролиза, входят в различном количестве другие мономеры, в основном ароматического характера: стирол, винилтолуолы,  $\alpha$ -метилстирол, инден и следы других мономеров [1].

Углеводородный состав исходного сырья, соотношение мономеров существенно влияет на выход и качество олигомерного продукта. Стадия атмосферной дистилляции фракции, проводимой в различных условиях с целью удаления смолистых компонентов и продуктов окисления при подготовке к олигомеризации, приводит к продуктам с различным соотношением ЦПД : ДЦПД [2]. В результате за счет деполимеризации ДЦПД и появлению в дистилляте ЦПД значительно увеличивается реакционная способность дициклопентадиеновой фракции (ДЦПДФ), что создает определенные трудности при выборе способа полимеризации фракции.

Олигомеризацию непредельных компонентов фракций ЖПП с целью получения НПС осуществляют радикальной или катионной полимеризацией. Технология процесса радикальной полимеризации проста, но требует высоких температур и повышенной продолжительности процесса. Каталитические способы полимеризации ЖПП обеспечивают устойчивые высокие выходы НПС при низких температурах синтеза. Но при выборе катализатора для олигомеризации фракции с повышенным содержанием реакционноспособного мономера необходимо учитывать активность фракции. Так, использование  $TiCl_4$  в качестве катализатора олигомеризации ДЦПДФ даже при пониженных температурах приводит к быстрому гелеобразованию и получению нерастворимых продуктов, поэтому с целью контроля над процессом исследования олигомеризация ДЦПДФ с использованием модифицированных каталитических систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрана фракция ЖПП установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», с содержанием дициклопентадиена более 50 % - ДЦПДФ. Кроме ДЦПД в состав фракции в различных количествах входят другие мономеры: циклопентадиен (ЦПД), стирол, винилтолуолы,  $\alpha$ -метилстирол, инден.

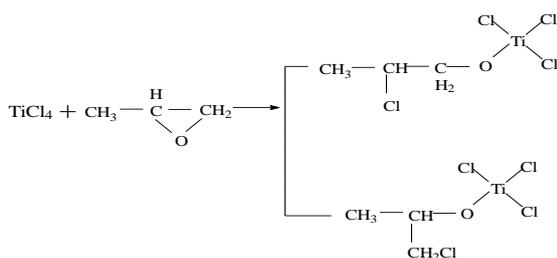
Состав подготовленной к олигомеризации ДЦПДФ, исследованный методом газожидкостной хроматографии представлен в таблице 1. Наличие высокорекционноспособного ЦПД во фракции (содержание ЦПД в процессе подготовки фракции строго контролировали) может явиться предпосылкой для организации низкотемпературного каталитического процесса полимеризации с получением высоконепредельных олигомерных про-

дуктов, способных к дальнейшей модификации.

Таблица 1  
Состав дициклопентадиеновой фракции

Компоненты	%
ЦПД+ C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub>	14,5
Бензол	7,5
Толуол	4,8
Этилбензол	2,2
П-, м – ксилолы	2,0
О-ксилол, стирол, кумол	2,2
ДЦПД	38,4
Инден	16,6
Производные индена	5,1
Димерметил-ДЦПД	3,5
Неидентифицированные углеводороды	3,2
Всего	100,0

В качестве катализаторов олигомеризации непредельных компонентов фракции использовали каталитические комплексы на основе моноалкокситрихлоридов титана, полученных путем добавления к четыреххлористому титану различных эпоксидных соединений (при мольном соотношении компонентов 1 : 1). В качестве эпоксидных соединений использовали: оксид пропилена (ОП), оксид стирола (ОС) и фенилглицидиловый эфир (ФГЭ). В результате реакции происходит замещение атома хлора в молекуле тетрахлорида титана на алкоксигруппу. При взаимодействии TiCl<sub>4</sub> и оксида пропилена получают изомерные 2-хлор-1-пропокси-титантрихлорид и 1-хлор-2-пропокси-титантрихлорид.



При взаимодействии TiCl<sub>4</sub> с оксидом стирола образуется 1-фенил-1-хлор-2-этоксититантрихлорид и 1-фенил-2-хлор-1-этоксититантрихлорид, а реакция TiCl<sub>4</sub> с фенилглицидиловым эфиром приводит к образованию 1-фенокси-2-хлор-3-пропоксититантрихлорида и 2-фенокси-3-хлор-2-пропоксититантрихлорида.

С помощью ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии, установлено, что в результате взаимодействия получается 20 % изо- и 80 % нормального изомеров.

Олигомеризацию проводили в присутствии 1 % Ti(ORCl)Cl<sub>3</sub> при температурах 20, 40, 60 и 80 °С в течение 120 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником, нейтрализацию компонентов каталитической системы осуществляли оксидом пропилена. Кинетические кривые процесса синтеза НПС с использованием хлорпропоксититантрихлоридов в качестве катализаторов представлены на рисунке 1.

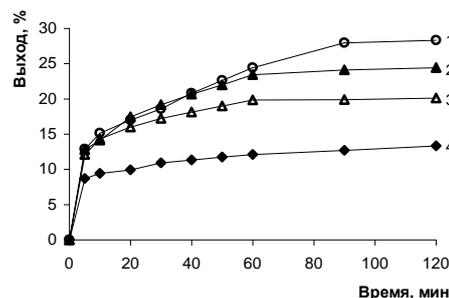


Рисунок 1. Зависимость выхода НПС от времени синтеза (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>3</sub>):  
1 – 80 °С; 2 - 60 °С; 3 - 40 °С; 4 - 20 °С

Для других алкоксизамещенных соединений данные зависимости имеют аналогичный характер: максимальные выходы НПС достигаются в течение 60 мин синтеза, увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода НПС. Кинетические кривые полимеризации ДЦПДФ ЖПП показывают, что наибольшую активность в качестве катализатора при температуре 20 – 40 °С проявляет хлорэтоксититантрихлорид, а при увеличении температуры до 80 °С – хлорпропоксититантрихлорид (рисунком 2).

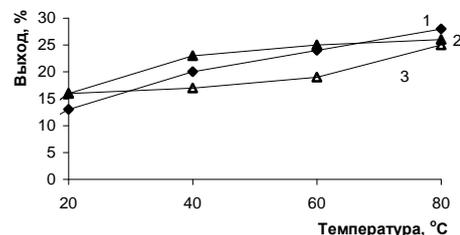


Рисунок 2. Зависимость выхода НПС от температуры синтеза:  
1 – Ti(ОСН<sub>2</sub>СНСlС<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>; 2 - Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl)Cl<sub>3</sub>;  
3 – Ti(ОСН<sub>2</sub>СНСlСН<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>

Ранее установлено, что добавление алюминийорганического соединения в качестве сокатализатора олигомеризации позво-

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА МОНОАЛКОКСИТРИХЛОРИДОВ ТИТАНА

ляет получать НПС более высокого и стабильного качества [3]. Далее были проведены синтезы НПС с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  при мольном соотношении 1 : 1. Результаты процесса олигомеризации с использованием хлорэтоксититантрихлоридов представлены на рисунке 3.

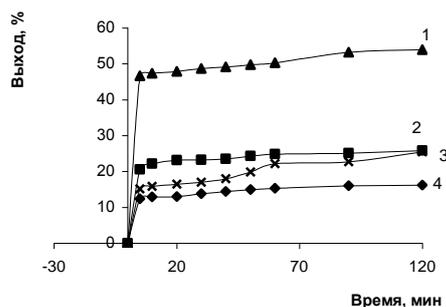


Рисунок 3. Зависимость выхода НПС от времени синтеза:

- 1 - 80 °С ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ );
- 2 - 20 °С ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ );
- 3 - 80 °С ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ );
- 4 - 20 °С ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ )

Как видно из графика, использование каталитического комплекса с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  значи-

тельно увеличивает выход НПС на 10 – 30 %; максимальные значения достигаются через 10 – 20 мин синтеза.

Были определены физико-химические свойства полученных смол и пленок на их основе. Значение бромного числа определяли с помощью стандартного метода титриметрического анализа, молекулярную массу – методом криоскопии, температуру размягчения - по методу кольца и шара (КиШ), цвет раствора - по йодометрической шкале. Технические характеристики пленок определяли по стандартным методикам [4,5].

Использование алкоксисоединений в качестве катализаторов олигомеризации ДЦПДФ с повышенным содержанием реакционноспособного ЦПД позволяет получать светлые НПС (80 – 150 мг  $\text{I}_2$  / 100 мл KI), растворимые в хлорорганических растворителях с высокими значениями бромного числа (130 – 180 г  $\text{Br}_2$  / 100 г смолы), молекулярной массой до 400 у.е., температурой размягчения около 70 °С. Использование  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в качестве компонента каталитического комплекса приводит к образованию практически бесцветных олигомеров (20 – 80 мг  $\text{I}_2$  / 100 мл KI), с молекулярной массой 500 у.е., температурой размягчения 100 – 110 °С.

Таблица 2

Свойства пленок НПС<sub>ДЦПДФ</sub> (толщина пленки 10 мкм)

Эпоксидное соединение	Температура синтеза, °С	Внешний вид пленок	Адгезия, балл	Прочность на удар, см	Эластичность, мм
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{Cl})\text{Cl}_3$	20	Глянцевая, ровная	1	5	<1
	40	Глянцевая, ровная	1	5	<1
	60	Глянцевая, ровная	1	5	<1
	80	Глянцевая, ровная	1	5	<1
$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$	20	Глянцевая, ровная	1	5	<1
	40	Глянцевая, ровная	1	5	<1
	80	Матовая, шероховатая	1	5	<1
$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$	20	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	40	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	60	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	80	Глянцевая, ровная	1	10	<1
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{Cl})\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	20	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	40	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	60	Глянцевая, ровная	1	10	<1
$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	20	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	40	Глянцевая, ровная	1	10	<1
	60	Матовая, ровная	1	10	<1
	80	Матовая, ровная	1	10	<1
$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	20	Глянцевая, ровная	1	20	<1
	40	Матовая, ровная	1	20	<1
	60	Матовая, ровная	1	20	<1
	80	Матовая, ровная	1	20	<1

Результаты исследований покрытий на основе полученных НПС представлены в таблице 2.

Использование оксида пропилена и фенолглицидилового эфира для создания катализатора позволяет получать глянцевые ровные покрытия с адгезией 1 балл, эластичностью < 1 мм, прочностью на удар 5 – 10 см. Повышение температуры синтеза свыше 60 °С при использовании оксида стирола приводит к ухудшению внешнего вида пленок с сохранением хороших механических показателей. Использование каталитических систем на основе производных фенолглицидилового эфира, оксида стирола и диэтилалюминийхлорида приводит к получению матовых пленок, но при этом увеличиваются ударопрочностные характеристики покрытий до 10 – 20 см.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс олигомеризации дициклопентадиенсодержащей фракции ЖПП, дистилляция которой увеличивает её реакционную способность за счет деполимеризации ДЦПД и образования активного ЦПД. По результатам работы предложен вариант решения проблемы контроля над каталитическим процессом олигомеризации

фракции ЖПП с высоким содержанием ЦПД.

Использование моноалкокситрихлоридов титана, полученных взаимодействием  $TiCl_4$  и различных эпоксидных соединений, в качестве катализатора позволяет проводить олигомеризацию непредельных компонентов ДЦПДФ в мягких условиях. Добавление диэтилалюминийхлорида к алкоксисоединению не только значительно увеличивает выход НПС, но и улучшает эксплуатационные свойства продуктов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. - М.: Химия, 1985. – 216 с.
2. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2008. Т. 51, №2. – С. 81-84.
3. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2004. Т. 47, №10. – С. 101-104.
4. Лившиц М.А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987 – 269 с.
5. Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза. – М.: Химия, 1982 – 240 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

К.В. Мезенцев, Б.Г. Трясунов, В.В. Ченская

*Методы термохимического анализа и неразрушающего контроля с помощью термохимических индикаторов обратимого и необратимого действия дают качественную и количественную оценку состояния материалов и изделий. Для определения теплофизических характеристик материалов применены стационарные и нестационарные методы, основанные на теории теплопроводности, и физико-химические методы исследования. Разнообразие практических требований к изучению теплофизических свойств поверхностей материалов требует постоянного совершенствования технологии производства термолакос и термолакосов и создания новых композиций с учётом специфики эксплуатации промышленных объектов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Пигменты являются одним из главных сырьевых компонентов практически любого лакокрасочного материала. От их качества и

методов получения зависят многие свойства материалов и покрытий. Подбор пигментов для определенной рецептуры лакокрасочного материала, структурирующих, связующих и отверждающих компонентов, требует знания