

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц, А.Д., Воль-Эпштейн, А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бырдина Н.А. // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. А21. – № 2. – С. 108–112.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // 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. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 65–68.
5. Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, А.А. Романова. // Изв. Томского политехнического университета, 2009, Т.314, №3, с.106–111.
6. J. Cano, P. Gomez-Sal, G. Heinz, G. Martinez, P. Royo. // Inorganica Chimica Acta, 2003, V.345, P.15–26.
7. J. Pinkas, A. Lyčka, P. Sindelar, R. Gyepes, V. Varga, J. Kubišta, M. Horaček, K. Mach. // J. Mol. Catalysis. A: Chemical., 2006, V.257, P.14–25.
8. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
9. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. // Известия Томского политехнического университета, 2009, Т. 314, № 3, С. 100–105.
10. Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Фитерер Е.П., Белов Н.В., Огородников В.Д. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2009, Т. 52, № 7, С. 75–78.
11. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–379.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $TiCl_4$

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов

*Изучены закономерности полимеризации стирола под действием комплексного катализатора на основе  $TiCl_4$  в растворе толуола. Скорость полимеризации стирола в растворе толуола под действием комплексного катализатора  $TiCl_4 : (C_2H_5)_2AlCl$  в мольном соотношении 1 : 1 подчиняется кинетическому уравнению первого порядка практически до полного исчерпания мономера. Показано, что наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых. Найдено, что эффективность иницирования данной каталитической системой равняется 0,8.*

*Ключевые слова: полимеризация, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, стирол, константы роста цепи, молекулярная масса, тепловой эффект, компьютерное моделирование*

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Нефтеполимерные смолы – дешевые и доступные полимеры, обладающие ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочестойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Интерес к нефтеполимерным смолам обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природ-

ных продуктов [1, 2]. Синтез нефтеполимерных смол осуществляют полимеризацией непредельных соединений углеводородных фракций. При этом огромное значение имеет подбор оптимальной каталитической системы, обеспечивающей достижение максимально возможной конверсии мономеров. Наибольшее распространение в промышленности в процессах катионной полимеризацией получили каталитические системы на основе тетрахлорида титана (ТХТ) [3].

Изучение кинетических закономерностей химических стадий процесса получения нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса полимеризации. Наибо-

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $TiCl_4$

лее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза и их влияние друг на друга в процессе олигомеризации. Целью исследования в данной работе стал процесс полимеризации стирола (Ст) под действием комплексного катализатора  $TiCl_4 : (C_2H_5)_2AlCl$  в мольном соотношении 1 : 1.

На скорость полимеризации производных стирола большое влияние оказывает наличие и положение заместителей в бензольном кольце [4]. Для *п*-замещенных стирола экспериментальные данные соответствуют ожидаемым. Брутто-скорость полимеризации растет параллельно активности, которую проявляют мономеры по отношению к одному и тому же акцептору.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики реакции полимеризации стирола и его сополимеризации с дициклопентадиеном применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [5]. В качестве чувствительного элемента датчика температуры использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку (ЛТ-300 ООО «ТЕРМЭКС-И» г. Томск).

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 [6].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки. Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) использовали в виде раствора в толуоле с плотностью 0,189 г/см<sup>3</sup>. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ и ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Полимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях комплекса ТХТ : ДЭАХ и Ст, равных  $(1,79...10,71) \cdot 10^{-3}$  и 0,68 моль/л соответственно. В реактор загружали расчетное количество толуола. Выдерживали при перемешивании до постоянной температуры и последовательно загружали компоненты каталитической системы. По истечении 2,5 мин в

реактор впрыскивали мономер и фиксировали термометрическую кривую.

Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [7, 8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стирол хорошо полимеризуется по катионному механизму под действием кислот Льюиса [9–11]. Показано [10], что большое влияние на скорость полимеризации стирола под действием катионогенов оказывает используемый растворитель. Скорость полимеризации зависит от природы используемого растворителя и обычно увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной среды. Так максимальная скорость полимеризации увеличивается в ряду растворителей циклогексан – толуол – нитробензол.

Полимеризация стирола на комплексном катализаторе ТХТ : ДЭАХ протекает за счет координации мономера на активном центре с последующим внедрением молекулы Ст в связь Ti–R активного центра.

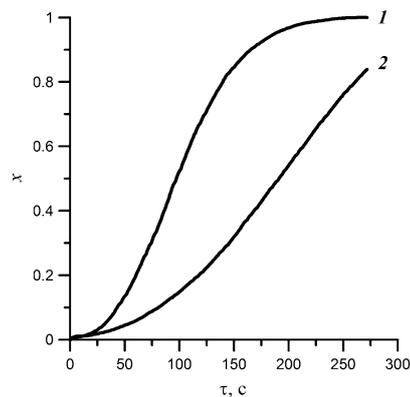


Рисунок 1. Кинетическая кривая полимеризации стирола (0,68 моль/л) под действием комплекса ТХТ : ДЭАХ с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $5,36 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2) в растворе толуола

На рисунке 1 приведены кинетические кривые полимеризации стирола под действием каталитического комплекса ТХТ : ДЭАХ, полученные трансформацией соответствующих термометрических кривых с использованием процедуры, описанной в [5]. Как видно из рис. 1, кинетические кривые имеют S-образный характер, что указывает на наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния.

Полученные кривые представляют собой типичные зависимости для реакции первого порядка, а наблюдаемые константы скорости полимеризации определяются тангенсом угла

наклона их полулогарифмических анаморфоз к оси абсцисс.

Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор ТХТ – окись пропилена, при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации катализаторов на основе ТХТ с образованием неактивных алкоксидов титана.

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации катализатора  $[P^*] \cong [I]_0$ , константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_n / [I]_0,$$

где  $k_n$  – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка,  $c^{-1}$ ;  $[I]_0$  – начальная концентрация катализатора,  $mol \cdot l^{-1}$ .

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные результаты исследования полимеризации Ст в присутствии комплекса ТХТ с ДЭАХ в растворе толуола.

Таблица 1

Полимеризация Ст (0,68 моль/л) под действием комплекса ТХТ : ДЭАХ в соотношении 1 : 1

Начальная концентрация $10^3 \cdot$ ТХТ : ДЭАХ, $mol \cdot l^{-1}$	$10^3 \cdot k_n, c^{-1}$
10,71	38,3
8,93	34,0
7,14	26,0
5,36	21,4
3,57	11,2
1,79	5,5

На рисунке 2 приведена зависимость наблюдаемой константы псевдопервого порядка полимеризации Ст от начальной концентрации комплекса ТХТ : ДЭАХ, представляющая собой прямую линию (коэффициент корреляции 0,98). Из этой зависимости найдено значение константы роста цепи равное  $3,66 l \cdot mol^{-1} \cdot c^{-1}$ .

У полученных образцов полимеров определили молекулярную массу вискозиметрическим методом.

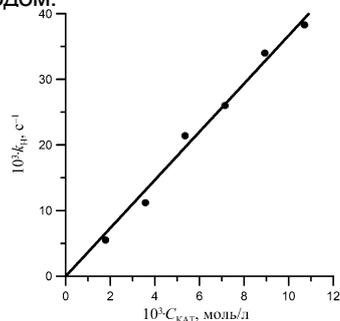


Рисунок 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости олигомеризации Ст от концентрации комплекса ТХТ : ДЭАХ

Для определения молекулярной массы использовали уравнение Марка–Хаувинка,

выражающее зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$\eta = K \cdot M^\alpha \text{ или } M = \left( \frac{\eta}{K} \right)^{1/\alpha},$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Для системы полистирол – толуол при  $25^\circ C$   $K = 3,8 \cdot 10^{-5} l/g$ ,  $\alpha = 0,63$  [12].

Измерение вязкости растворов полистирола в толуоле проводили на установке, основу которой составляет стеклянный вискозиметр ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,48 мм (рис. 3). Капилляр заключен в рубашку, в которую подают жидкость из термостата ВТ5-2 производства ООО «ТЕРМЭКС-ИИ» г. Томск.

Результаты расчетов молекулярной массы приведены в табл. 2.

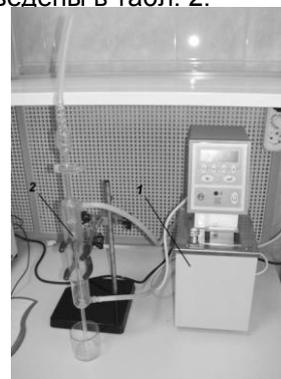


Рисунок 3. Установка для определения молекулярного веса полистирола вискозиметрическим методом: 1 – термостат ВТ5–2; 2) капиллярный вискозиметр ВПЖ-3

Таблица 2

Условия получения используемых образцов полистирола и их молекулярная масса:

Концентрация катализатора $C_{кат} \cdot 10^3, mol/l$	$M, y.e.$	$M_{теор}$	$f_{и}$
5,36	16640	13250	0,80
7,14	12300	9950	0,81
8,93	9760	7960	0,82

На основании данных табл. 2 построена зависимость молекулярной массы полученных образцов полистирола от концентрации ТХТ (рис. 4):

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ  $TiCl_4$

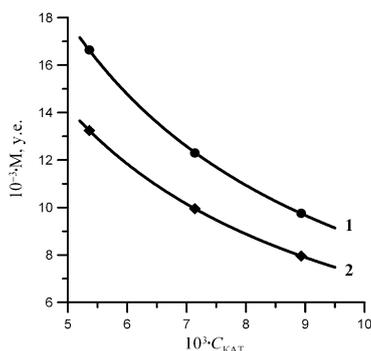
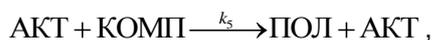
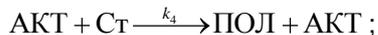
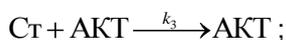
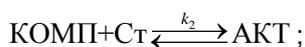


Рисунок 4. Зависимость молекулярной массы полистирола от концентрации комплекса ТХТ : ДЭАХ: 1 – экспериментальная кривая; 2 – теоретическая кривая

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что с повышением концентрации каталитического комплекса молекулярная масса полимера уменьшается. Это связано с ростом количества активных центров полимеризации, образующих полимерные цепи. Сравнение полученных значений с максимально возможными теоретическими значениями молекулярных масс показывает, что эффективность инициирования данной каталитической системой равна 0,8.

Исходя из кинетических данных, полученных нами для изучаемой системы (Ст – ТХТ : ДЭАХ – толуол), мы предложили математическую модель реакции олигомеризации АМС, которая была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем, а также для определения и уточнения констант скоростей элементарных стадий этого процесса:



где Ст – мономер, стирол; ТХТ и ДЭАХ – компоненты катализатора, тетрахлорид титана и диэтилалюминийхлорид; КОМП – каталитический комплекс; АКТ – активные центры; ПОЛ – полимер, полистирол.

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

- скорость полимеризации в целом лимитируется процессом образования активных частиц, так как это хорошо объясняет слабую зависимость скорости поли-

меризации от исходной концентрации мономера;

- активность всех растущих частиц принята одинаковой;
- влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), полученных для приведенной выше модели, проводили на ПЭВМ с использованием пакета программ, основу которого составляет метод Гира [13], применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем ОДУ высокого порядка. Поиск оптимальных значений констант скоростей элементарных стадий олигомеризации АМС проводили путем минимизации функционала  $\Phi(k)$ , как указано в [13].

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетные значения констант скоростей реакций приведены в табл. 3, там же приведены соответствующие данные, полученные в ходе эксперимента.

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения констант скоростей реакций, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>

Константа	Значение	
	Расчет	Эксперимент
$k_1$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	–
$k_2$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	–
$k_3$	3,7	3,66
$k_4$	11,7	–
$k_5$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	–

На рисунке 5 приведено сравнение рассчитанных модельных кривых с соответствующими экспериментальными.

Как видно из рисунка 5, модельная кривая хорошо совпадает с экспериментальной.

Анализ термометрических кривых позволил рассчитать тепловой эффект полимеризации стирола под действием комплекса ТХТ : ДЭАХ, равный 94,4 кДж/моль. Найденное значение теплового эффекта близко к определенному ранее для полимеризации стирола в толуоле под действием ТХТ [8].

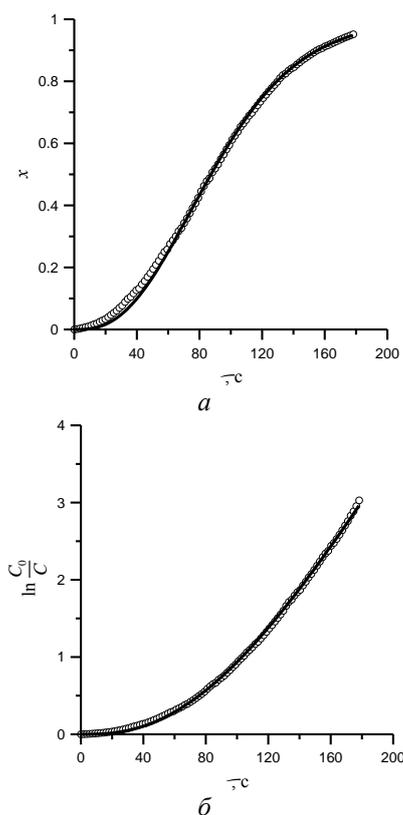


Рисунок 5. Зависимость степени превращения мономера от времени (а) и полулогарифмическая кинетическая кривая (б) при исходных концентрациях АМС и ТХТ : ДЭАХ 0,61 и  $8,9 \cdot 10^{-3}$  моль·с<sup>-1</sup> соответственно: ○ – эксперимент; сплошная линия – расчет

### ВЫВОДЫ

На адиабатической установке изучены закономерности полимеризации стирола под действием каталитического комплекса ТХТ : ДЭАХ в мольном соотношении 1 : 1 в растворе толуола.

Рассчитано эффективное значение константы скорости роста цепи равное  $3,66 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Показано, что наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до ста-

ционарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых.

Найдено, что с повышением начальной концентрации каталитического комплекса ТХТ : ДЭАХ молекулярная масса полученных образцов полимера уменьшается. Это связано с ростом количества активных центров полимеризации. Сравнение полученных значений с максимально-возможными теоретическими значениями молекулярных масс показывает, что эффективность инициирования данной каталитической системой равна 0,8.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Holdcroft G.E., Plesch P.H. // *Macromol. Chem.* – 1984. – V. 185. – № 1. – P. 27–35.
4. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бырдина Н.А. // *Высокомолекулярные соединения.* – 1979. – Т. А21. – № 2. – С. 108–112.
5. Ляпков А.А., ИONOва Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
7. Ляпков А.А., ИONOва Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 65–68.
8. ИONOва Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. // *Известия Томского политехнического университета.* – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
9. Mukhtar H.Md., Archana G. // *Macromol. Chem.* – 1976. – V. 177. – № 3. – P. 815–818.
10. Koichi H., Tatsuki K., Heimo Y. // *Polim. Bull.* – 1980. – V. 2. – № 1. – P. 15–19.
11. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. – М.: Мир, 1977. – 642 с.
12. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
13. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.