ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.Г. Бондалетов, А.А. Троян, Л.С. Заякина

Исследовано хлорирование нефтеполимерных смол, полученных на основе фракции C_5 жидких продуктов пиролиза, с использованием хлористого водорода и озона в качестве окисляющего агента. Установлено, что в результате окислительного хлорирования происходит одновременное введение хлора и кислорода в структуру смолы.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, озонирование, оксихлорирование, озон, хлористый водород, окисление.

ВВЕДЕНИЕ

Распространенными способами модификации полимеров и эластомеров являются прямое хлорирование или гидрохлорирование. Следует отметить, что эти способы имеют ряд существенных недостатков: сложность применяемого технологического оборудования, многостадийность процесса и др. Поэтому исследования, направленные на изыскание новых способов получения хлорированных полимеров, являются актуальными и своевременными.

Процессы заместительного хлорирования и расщепления хлорпроизводных всегда сопровождаются образованием хлористого водорода, который утилизируют в виде соляной кислоты или иногда применяют для гидрохлорирования. Однако эти пути утилизации HCl ограничены, в частности, из-за недостаточной чистоты получаемой соляной кислоты и превышения ее общего производства над потреблением. Поэтому задача более полного использования хлора, замены его на HCl или устранения побочного образования HCl является важной для экономики хлорорганических производств.

Одним из способов утилизации хлористого водорода является получение дополнительных количеств хлора для хлорорганического синтеза. Наиболее интересными являются следующие методы:

1) окисление HCl до хлора по способу Дикона;

2) использование HCl для получения органических хлорпродуктов путем оксихлорирования;

3) электролиз соляной кислоты для получения хлора;

4) электрохимический способ получения хлорорганических соединений с использованием органического сырья и соляной кислоты [1].

Важное практическое значение в процессах совмещенного хлорирование имеет реакция окислительного хлорирования, позволяющая полезно утилизировать HCl и создать производства, не имеющие отходов HCl или соляной кислоты. В отличие от прямого галогенирования, в котором галоген выполняет функции окислителя и источника галогена, при окислительном галогенировании (оксигалогенировании) роль окислителя берет на себя дополнительно присутствующий в системе реагент. Такое разделение функций в процессах оксигалогенирования позволяет использовать в качестве источников галогена более широкий круг соединений, поскольку снимаются ограничения, присущие галогенированию [2].

В промышленных процессах оксихлорирования стараются использовать наиболее дешевые и доступные окислители, в первую очередь кислородсодержащие газы. Однако из-за низкой селективности и малых скоростей протекания реакции необходимо применять катализаторы: $CuCl_2$ и хлориды других металлов. В этом случае процесс сопровождается образованием отходов, содержащих отработанный катализатор [3].

Известная реакция окислительного хлорирования, протекающая в присутствии хлористого водорода и кислорода в промышленности осуществляется при температуре 260–500 ^{o}C с использованием реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора и охлаждающими устройствами.

Хлорорганический синтез в настоящее время является одним из наиболее экологически проблемных разделов органической химии и химической технологии. Поэтому весьма актуально создание новых селективных экологически приемлемых методов получения хлорпроизводных соединений.

Нами рассмотрен способ окислительного хлорирования нефтеполимерной смолы (НПС) с использованием в качестве окислителя озона, что позволит:

- полезно утилизировать HCl и создавать производства, не имеющие отходов HCl или соляной кислоты;
- получать модифицированную нефтеполи-

мерную смолу, содержащую новую функциональную группу;

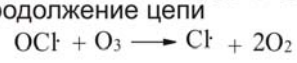
- снижать неуправляемую окисляемость нефтеполимерной смолы за счет блокирования кратных связей;
- улучшать адгезионные свойства за счет введения полярных групп.

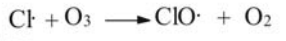
Введение хлора также позволит улучшить прочностные характеристики, атмосферостойкость, огнестойкость полимерного материала.

В числе характерных химических свойств озона в первую очередь следует упомянуть его склонность к разложению и сильное окислительное действие. Хлор участвует в разложении следующим образом [4]:

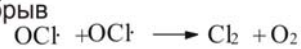
инициирование

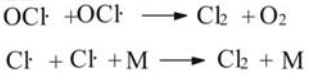
продолжение цепи





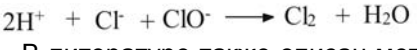
обрыв





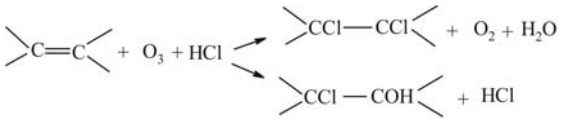
В результате протекающих реакций возможно и образование высших окислов галогена (Cl_2O_6, Cl_3O_7), которые также могут играть заметную роль в общем процессе.

Взаимодействие озона с ионами хлора осуществляется по реакции [5]:



В литературе также описан метод утилизации соляной кислоты окислением ее до хлора с использованием озона (предполагается, что механизм реакции включает стадию образования промежуточного вещества HOCl) [6].

Таким образом, предполагаемая схема реакции оксихлорирования НПС представлена ниже:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования в данной работе являлась НПС, полученная полимеризацией непредельных соединений фракции C_5, с температурной областью выкипания 30–70 °С ($НПС_{C5}$). Полимеризацию непредельных соединений проводили в эмалированном реакторе с механическим перемешивающим устройством в присутствии каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_3$ в мольном соотношении 1:0,33; концентрация $TiCl_4$ – 2 мас. %, при температуре 80 °С и продолжительности реакции 3 ч. По окончании полимеризации реакционную массу дезактивировали гидроксидом натрия до значения pH=7 водной вытяжки и отгоняли непрореагировавшие углеводороды.

Оксихлорирование $НПС_{C5}$ проводили по следующей методике: 20 %-ный, предварительно насыщенный HCl, раствор $НПС_{C5}$ в ксилоле озонировали при температуре 20 °С, расходе O_2/O_3 0,05 $с^{-1}$, концентрации O_3 4 % и продолжительности 20, 40 мин. С целью выяснения возможности протекания, параллельно с оксихлорированием, процесса гидрохлорирования провели взаимодействие НПС с HCl при концентрации его 2 % в ксилоле. После удаления растворителя получали оксихлорированную и гидрохлорированную $НПС_{C5}$ (ОхНПС, ГхНПС).

Для исследования строения и структурного состава $НПС_{C5}$ использовали методы ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в диапазоне длин волн 400…4000 $см^{-1}$. Содержание хлора в структуре НПС осуществляли с помощью метода элементного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики исходной и модифицированных смол представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что в результате модифицирования НПС происходит увеличение температуры размягчения, увеличение молекулярной массы и уменьшение бромного числа. Введение хлора подтверждено результатами элементного анализа.

Содержание введенного хлора (3,2–3,5 %) в результате проведения окислительного хлорирования значительно превышает содержание хлора, введенного в тех же условиях в процессе гидрохлорирования (1,1 %), что свидетельствует о непосредственном участии озона в образовании хлора. Относительное увеличение количества введенного хлора и активного кислорода подтверждает протекание процесса оксихлорирования.

Таблица 1

Физико-химические характеристики $НПС_{С5}$

Характеристика	$НПС_{С5}$	$ГхНПС_{С5}$	$ОхНПС_{С5}$	
			Время озонирования, мин	
			20	40
Молекулярная масса, у.е.	740	780	770	820
Температура размягчения по КиШ, °С	74,5	88,0	112,0	115,5
Активный кислород, %	0	0	0,46	0,68
Бромное число, г Br_2/100 г НПС	64,0	62,7	56,1	55,4
Содержание хлора, %	0	1,1	3,2	3,5

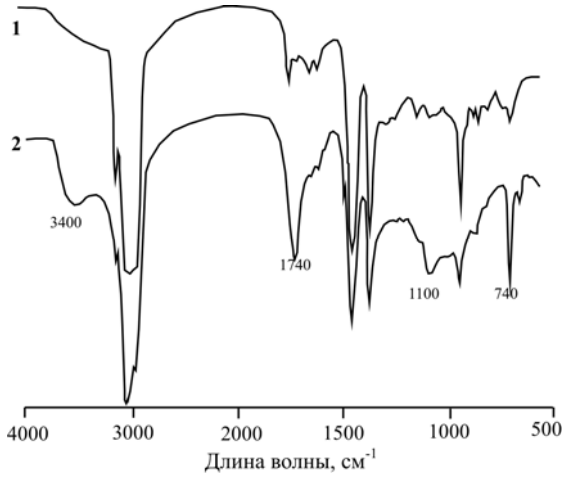


Рисунок 1. ИК-спектры: 1 – $НПС_{С5}$, 2 – $ОхНПС_{С5}$.

Таблица 2

Характеристики модифицированных $НПС_{С5}$ и пленок на их основе

Характеристика	$НПС_{С5}$	$ГхНПС_{С5}$	$ОхНПС_{С5}$	
			Время озонирования, мин	
			20	40
Цвет по ЙМШ, мг I_2/100 $см^3$ KI	>1400	>1400	>1400	>1400
Адгезия, балл	3	2	1	1
Прочность при изгибе, мм	20	1	2	1
Прочность при ударе, см	<3	<3	<3	<3

Изменение функционального состава НПС определяли с помощью ИК–спектроскопии. В ИК-спектре ОхНПС (рис. 1) наблюдается появление полос поглощения при 1110 $см^{-1}$, 1720 $см^{-1}$, 3400 $см^{-1}$, свидетельствующее о наличие озонидных, карбоксильных, гидроксильных групп и полосы поглощения в интервале частот 740 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям связей С–Cl.

Для модифицированных НПС были получены покрытия и определены их эксплуатационные характеристики (табл. 2).

На основе представленных данных можно сделать вывод, что гидрохлорирования и оксихлорирования приводят к получению смол, пленки которых обладают улучшенными физико-химическими показателями по сравнению с пленками на основе исходных НПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование озона в реакции окислительного хлорирования позволяет вводить хлор в структуру смол при низких температурах и отсутствии катализаторов. Данный метод окислительного хлорирования может быть предложен для утилизации низкоконцентрированного хлористого водорода. Модифицированные НПС могут быть использованы для получения лакокрасочных покрытий с улучшенными адгезионными, прочностными, атмосферо- и огнестойкими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муганлинский Ф.Ф., Гусейнов М.М. // ВХО им. Менделеева. – Т.30, вып.3. – 1985. – С.340 – 345.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб.и доп. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
3. Брайловский С.М., Темкин О.Н. // ВХО им. Менделеева. – Т.30, вып.3. – 1985. – С.331 – 340.
4. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
5. Терни Т. Механизмы реакций окисления–восстановления. – М.: Мир, 1968. – С.221.
6. Нецветаев О.Ю., Соломонов А.Б., Скудаев Б.И., Шульга Н.Л. // Тезисы докладов XXVII научно-технической конференции Пермского политехнического института. – Пермь. – 1991. – С.140.