

Как и следовало ожидать, фоточувствительные характеристики сополимеров оказались выше по сравнению со значениями для ПВК (25 мДж /с) [3, 4]. Таким образом, путем подбора соответствующих количеств ФА возможно получения материалов, пригодных для электрофотографических способов записи информации. Установлено, что реакционная активность ФА вступать в реакции полимеризации, зависит от механизма полимеризации. При любом исходном соотношении мономеров конечные продукты обогащены звеньями 9-ВК при катионном механизме. При радикальном механизме сополимеризации сополимеры обогащены звеньями ФА.

Полученные сополимеры имеют аморфную структуру, о чем свидетельствуют размытые максимумы на рентгенограмме. Для сравнения в табл. 5 приведены значения фоточувствительных характеристик гомополимера 9-ВК, а также сополимеров 9-ВК с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) и акрилатом 9-(2-оксиэтил) карбазолом.

Таблица 5- Фоточувствительные свойства сополимеров винилкарбазола

| № п/п | M ₂ 25% вес в сополимере | Потенциал зарядки, В | Фоточувств. м ² /Дж с X |
|-------|-------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| 1 | ПВК | 400 | 25,0 |
| 2 | ФА | 700 | 35,0 |
| 3 | АКОЭК | 430 | 27,0 |
| 4 | ВБЭ 5%ТНФ | 320 | 23,5 |

УДК 547(045)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Т.А. Воробьева

Работа посвящена исследованию олигомеризации фракции жидких продуктов пиролиза с повышенным содержанием цикло-, дициклопентадиена с использованием каталитической системы на основе фенилхлорэтоксититантрихлорида и диэтилалюминийхлорида. Установлено, что полученные светлые нефтеполимерные смолы могут быть использованы для получения лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, олигомеризация, цикло- и дициклопентадиеновые фракции жидких продуктов пиролиза, моноалкокситрихлорид титана, лакокрасочные материалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована реакционная активность фенилацетилена полимеризоваться по радикальному и катионному механизмам. Установлено, что при любом исходном соотношении мономеров в катионной полимеризации конечные продукты обогащены звеньями 9-ВК. Но в случае радикального инициирования сополимеры обогащены звеньями фенилацетилена. Сополимеры на основе 9 - винилкарбазола и фенилацетилена имеют высокие фоточувствительные характеристики по сравнению с ПВК, который был получен альтернативными методами. Применение полимеров на основе карбазола и ацетиленового мономера в качестве фоточувствительных носителей вместо солей серебра дает большой социально-экономический эффект из-за экономии дефицитного серебра, дешевизны и доступности карбазола, являющегося отходом коксохимического производства, а также расширением возможностей записи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Ротарь О.В., Сутягин В.М., Лымарева А.В. Фотопроводимость поливинилкарбазола. //Ползуновский вестник.-2011.-№1.
- 2.Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск: Изд-во ТПУ, 2003, 448с.
3. Рогачева С.С., Ротарь О.В., Сутягин В.М., Ляпков А.А. Исследование люминесценции производных карбазола для создания органических фоточувствительных материалов из отходов коксохимической промышленности //Региональные проблемы. Биробиджан, Изд-во ИКАРП ДВО РАН, Т.13, №1, 2010, С.82-87.
- 4.Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола, Новосибир Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995, 534с.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно широко рассматривается тема использования хлоридов титана для полимеризации различных фракций жидких продуктов пиролиза (ЖПП). $TiCl_4$ является доступным реагентом, его применение в производстве нефтеполимерных смол (НПС) имеет промышленное значение: при полимеризации фракции C_5 [1-3] или пипериленовой фракции при получении олифы СКОП [4]. Известно, что в присутствии $TiCl_4$ полимеризация многих непредельных мономеров протекает при атмосферном давлении и при комнатной температуре, при этом образуются стереорегулярные полимеры с более высокими механическими показателями, чем при использовании других катализаторов [5].

При полимеризации цикло-, дициклопентадиенсодержащих фракций ЖПП с использованием $TiCl_4$ в качестве катализатора образуются светлые НПС с неплохими свойствами, а ударопрочностные характеристики покрытий на их основе значительно превосходят свойства покрытий на основе НПС, полученных полимеризацией на $TiCl_4$ фракций ЖПП стабильного состава не содержащих циклопентадиен (ЦПД). Но в процессе хранения полученные НПС_{ЦПДФ} теряют растворимость, что ограничивает возможность их дальнейшего использования в качестве пленкообразующих. В то же время сам процесс полимеризации фракции с повышенным содержанием реакционноспособного ЦПД требует строго контроля над количеством катализатора и температурой процесса, повышение которых ведет к образованию неплавких, нерастворимых структурированных продуктов уже на первых минутах реакции.

Поэтому в работе была исследована олигомеризация циклопентадиеновой фракции (ЦПДФ) с использованием модифицированной каталитической системы на основе фенилхлорэтоксититантрихлорида и диэтилалюминийхлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрана фракция ЖПП установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим».

Олигомеризацию непредельных компонентов фракции проводили при температурах 20, 40, 60 и 80 °С в течение 120 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником.

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ и оксид стирола квалификации «х.ч.» плотностью 0,96 г/см³ использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ¹H снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300, ИК-спектры - на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700. Совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализ проводили на приборе SDT Q600.

Технические характеристики пленок определяли по стандартным методикам [6,7].

Получение лакокрасочного материала производили смешением компонентов с помощью валкового истирателя ИВ-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроматографического анализа (таблица 1) состава фракции показали, что ЦПДФ является реакционноспособной фракцией за счет наличия высокоактивного ЦПД (содержание ЦПД в процессе подготовки фракции строго контролировали). Наличие ЦПД во фракции может явиться предпосылкой для организации низкотемпературного каталитического процесса полимеризации с получением высокопредельных олигомерных продуктов, способных к дальнейшей модификации.

Таблица 1 - Состав ЦПДФ

| Компоненты | % |
|-----------------------------------|-------|
| ЦПД+ C_5, C_6 | 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 |

Фенилхлорэтоксититантрихлорид получали взаимодействием $TiCl_4$ с окисью стирола. В результате реакции образуется: 1-фенил-1-хлор-2-этокси-титантрихлорид и 1-фенил-2-хлор-1-этоксититантрихлорид (схема 1).

Кинетические кривые синтеза НПС_{ЦПДФ} представлены на рисунке 1.

Для других мольных соотношений компонентов каталитического комплекса данные зависимости имеют аналогичный характер: максимальные выходы НПС достигаются в течение 20–30 мин синтеза, увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода НПС, наибольший выход НПС наблюдается при повышении температуры процесса до 80 °С.

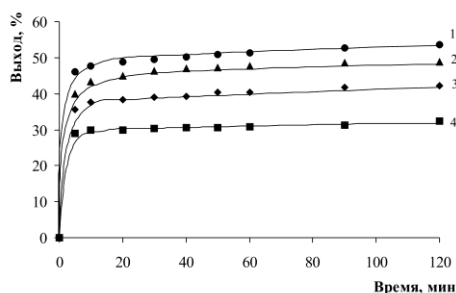


Рисунок 1 - Зависимость выхода НПС_{ЦПДФ} от времени полимеризации:

$Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (1:1,5 моль),
1 – 80 °С; 2 – 60 °С; 3 – 40 °С; 4 – 20 °С

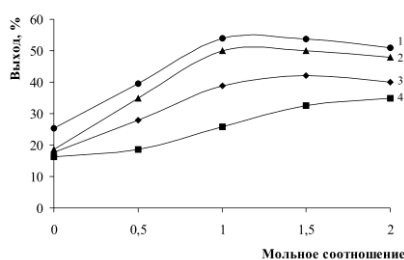


Рисунок 2 - Зависимость выхода НПС_{ЦПДФ} от мольного соотношения

$Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3 : Al(C_2H_5)_2Cl$:
1 – 80 °С; 2 – 60 °С; 3 – 40 °С; 4 – 20 °С

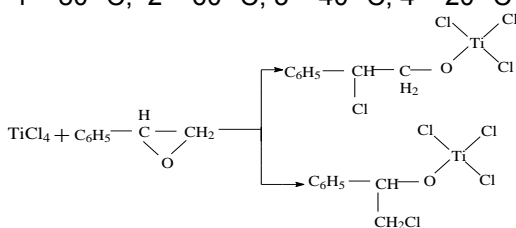


Схема 1

Результаты полимеризации ЦПДФ показывают, что оптимальным мольным соотношением компонентов каталитического комплекса является мольное соотношение 1:1, так как дальнейшее увеличение мольного соотношения $Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ не приводит к увеличению выхода НПС (рисунок 2). Были определены физико-химические свойства полученных смол и пленок на их основе.

Полученные смолы растворимы только в хлорорганическом растворителе. Все НПС имеют достаточно высокие бромные числа, что указывает на наличие большого количества непредельных связей. В процессе хранения бромное число уменьшается, что связано с процессами структурирования, протекающими вследствие большого содержания карбоксильных групп, возникающими в процессе взаимодействия двойных связей, содержащихся в НПС, с кислородом воздуха при сушке.

При увеличении температуры синтеза молекулярная масса НПС сначала увеличивается, а потом начинает снижаться, что связано с увеличением констант скоростей обрыва цепи при увеличении температуры.

Полученные НПС были исследованы методом ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии (рисунок 3,4). В результате идентифицированы следующие характерные группы и компоненты, входящие в состав смолы: ароматические соединения; олефиновые соединения, содержащие связи C=C, такие фрагменты мономерных звеньев как дициклопентадиен, стирол и двойные связи в основной углеродной цепи; функциональные группы – OH и CO (так как высушивание смолы происходит непосредственно на воздухе, то происходит её частичное окисление кислородом воздуха).

Из совместного анализа ИК- и ЯМР ¹H-спектров можно сделать общий вывод, что полученные НПС являются высоконепредельными циклоалифатическими вследствие большого содержания звеньев ДЦПД в сополимере.

Также полученные НПС были исследованы с помощью термического анализа. Установлено, что НПС термически устойчива в атмосфере воздуха до 140–150 °С. Такая устойчивость обеспечивает возможность применения НПС_{ЦПДФ} в различных резиновых смесях, эксплуатируемых в экстремальных условиях (качение, трение).

Также были исследованы свойства пленок полученных на основе полученных НПС. С увеличением содержания $Al(C_2H_5)_2Cl$ выход пленкообразующих увеличивается, но при этом ухудшаются свойства пленок на основе полученных НПС: ухудшается адгезия и стойкость покрытия к удару. Оптимальным мольным соотношением $Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ является мольное соотношение 1 : 1, так как при этом получают НПС с хорошим выходом и хорошими эксплуатационными характеристиками пленок на их основе.

Таблица 2 - Свойства НПС_{ЦПДФ}

| Каталитический комплекс | Температура синтеза, °С | Цвет 10 % р-ра, мг I ₂ /100 мл KI | Молекулярная масса, у.е. | Температура размягчения, °С | Бромное число, г Br ₂ /100г НПС |
|--|-------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|--|
| Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ | 20 | 60 | 480 | 85 | 133 |
| | 40 | 50 | 575 | 87 | 130 |
| | 60 | 80 | 515 | 100 | 127 |
| | 80 | 80 | 470 | 90 | 131 |
| Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:0,5 моль) | 20 | 10 | 530 | 95 | 144 |
| | 40 | 10 | 540 | 109 | 143 |
| | 60 | 30 | 520 | 100 | 114 |
| | 80 | 80 | 490 | 90 | 106 |
| Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:1 моль) | 20 | 20 | 520 | 106 | 120 |
| | 40 | 20 | 580 | 120 | 156 |
| | 60 | 10 | 570 | 116 | 125 |
| | 80 | 10 | 490 | 112 | 148 |
| Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:1,5 моль) | 20 | 10 | 550 | 102 | 115 |
| | 40 | 30 | 560 | 121 | 122 |
| | 60 | 20 | 520 | 114 | 106 |
| | 80 | 50 | 490 | 107 | 90 |
| Ti(OC ₈ H ₈ Cl)Cl ₃ – Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl (1:2 моль) | 20 | 40 | 520 | 104 | 128 |
| | 40 | 50 | 550 | 110 | 114 |
| | 60 | 50 | 520 | 106 | 136 |
| | 80 | 50 | 520 | 105 | 129 |

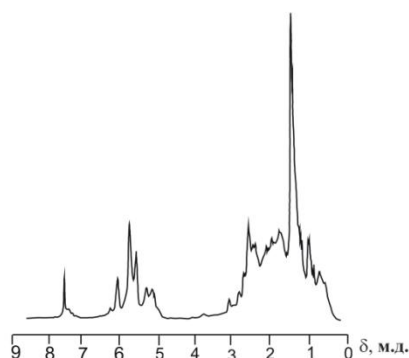


Рисунок 3 - ЯМР ¹H – спектр НПС_{ЦПДФ}
Ti(OC₈H₈Cl)Cl₃ : Al(C₂H₅)₂Cl
(1:1 моль), 60 °С, 120 мин

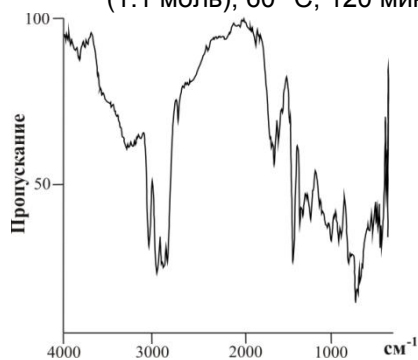


Рисунок 3 - ИК – спектр НПС_{ЦПДФ},
Ti(OC₈H₈Cl)Cl₃ : Al(C₂H₅)₂Cl
(1:1 моль), 60 °С, 120 мин

Для определения возможности применения полученных НПС в качестве пленкообразующего для лакокрасочной промышленности исследованы свойства композиций данной смолы с красным железистоокисным пигментом (Fe₂O₃). В качестве пленкообразующего использовали НПС, полученную каталитической полимеризацией ЦПДФ под действием каталитического комплекса на основе Ti(OC₈H₈Cl)Cl₃ – Al(C₂H₅)₂Cl при мольном соотношении 1:1 при температуре синтеза 40 °С. Выход олигомера 37 %.

Для определения оптимального массового содержания пигмента в композиции были получены композиции с содержанием пигмента от 5 до 30 % и определены свойства полученных на их основе покрытий (таблица 3).

Получены гладкие матовые однородные пленки без расслаиваний и посторонних включений, обладающие повышенной водостойкостью (при выдерживании покрытий в дистиллированной воде в течение суток внешний вид покрытий не изменился) и низким водопоглощением.

С увеличением содержания пигмента увеличивается укрывистость, но при этом существенно увеличивается время перетира.

Таблица 3 - Свойства пигментированных лакокрасочных покрытий

| Содержание пигмента, % масс. | Время перетира, мин | Степень перетира, мкм | Укрывистость, г/м ² | Адгезия, балл (МРН/МПН) | | Эластичность, мм | Прочность при ударе, см 1 сут/7 сут | Твердость, кг (стекло/металл) |
|------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|--------|------------------|--|-------------------------------|
| | | | | стекло | металл | | | |
| 0 | - | - | - | 1/1 | 2/2 | <1 | <3/<3 | 0,6 |
| 5 | 2 | 2,5 | 66 | 2/2 | 2/3 | 1 | <3/<3 | 0,6 |
| 10 | 2 | 2,5 | 54 | 2/2 | 3/3 | 1 | <3/<3 | 1 |
| 15 | 2 | 15 | 48 | 2/2 | 3/3 | 1 | <3/<3 | 1 |
| | 3 | 5,0 | | | | | | |
| 20 | 10 | 2,5 | 46 | 1/1 | 1/2 | 1 | 17/30 | 0,8 |
| 25 | 19 | 15 | 40 | 2/2 | 2/2 | 1 | <3/<3 | 1 |
| 30 | 13 | > 25 | 34 | 2/2 | 2/2 | 4-5 | <3/<3 | 0,8 |
| | 15 | 20 | | | | | | |
| | 18 | 2,5 | | | | | | |
| 20 (25 % масла) | 18 | 10 | 20 | 1/1 | 1/1 | <1 | <3/15/50* | 0,8 |

* – через 14 дней

Как видно из представленных результатов при увеличении содержания пигмента в композиции ухудшается адгезия, эластичность лакокрасочного материала, твердость пленки незначительно, но увеличивается, также увеличивается прочность пленки при ударе. Содержание пигмента, рассчитанное через маслосъемность пигмента, (20 %) позволяет получать покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками: адгезия 1 балл, эластичность – 1 мм, прочность при ударе – 17 см, которая с течением времени увеличивается до 30 см.

Также была получена масляно-смоляная композиция, в которой 25 % смолы заменено на окисленное подсолнечное масло, при массовом содержании Fe₂O₃ 20 %. Использование окисленного масла при получении композиции позволяет получать глянцевые покрытия и уменьшить укрывистость, но значительно увеличивает время высыхания пленок (до 1 недели). Пленки, полученные на основе масляно-смоляной композиции, обладают хорошими эксплуатационными характеристиками: адгезия 1 балл, эластичность – менее 1 мм, прочность при ударе – 15 см.

Оптимальное содержание железоксидного пигмента в лакокрасочных материалах на основе НПС составляет 20 – 30 %, а покрытия удовлетворяют требованиям стандарта (ГОСТ Р 51691-2000) для красок и эмалей на основе НПС, полученных из продуктов пиролиза нефти и кубовых остатков ректификации нефти.

Таким образом, НПС, полученная олигомеризацией непредельных компонентов ЦПДФ, может быть использована для получения лакокрасочных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при олигомеризации циклопентадиеновой фракции под действием

1-фенил-1-хлор-2-этоксититантрихлорида образуются высоконепредельные светлые нефтеполимерные смолы, максимальные выходы достигаются при температуре синтеза 80 °С и эквимолярном соотношении Ti(OC₈H₈Cl)Cl₃ – Al(C₂H₅)₂Cl.

2. С помощью ЯМР ¹H-, ИК-спектроскопии и ТГА установлено, что полученные НПС являются высоконепредельными циклоалифатическими и стабильны до 150 °С.

3. Показана возможность применения полученной НПС_{ЦПДФ} в качестве плёнкообразующего для получения пигментированных лакокрасочных покрытий, как в отдельности, так и в композиции с окисленным подсолнечным маслом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3865797 УК. МКИ С 08 F 15/42. Process for the production of varying softening points / D.R.Joy. Заявлено 24.09.73. Оpubл. 11.02.75.
2. Пат. 1404580 УК. МКИ С 08 F 240/00. Synthetic resins derived from petroleum / D.A. Younger. Заявлено 15.12.71. Оpubл. 03.09.75.
3. Пат. 2117013 Россия. МПК ОТФ 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Попов Б.И., Рутман Г.И., Пантух Б.И. Заявлено 01.07.1993; Оpubл. 10.08.1998, Бюл. № 22.
4. А.с. 1030375 СССР. МКИ С08F 236/04, С08F 4/06. Способ получения синтетической олифы / Попов Б.И., Рутман Г.И., Пантух Б.И. Заявлено 05.01.1982; Оpubл. 12.03.1984. Бюл. № 27.
5. Цудзи Дзиро Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов / Пер. с англ. – М.: Химия, 1979. – 256 с.
6. Лившиц М.А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987 – 269 с.
7. Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтезе. – М.: Химия, 1982 – 240 с.