

UDC 519.711.3

MATHEMATICAL MODELING OF THE REACTION SYSTEM OF DICYCLOPENTADIENE POLYMERIZATION

V.G. Bondaletov, A.A. Lyapkov, E.I. Melnik, G.V. Borisov

Tomsk Polytechnic University

Based on the mathematical model of dicyclopentadiene polymerization the authors have proposed the mathematical model of the polymerization reactor. The reactor for producing polydicyclopentadiene was designed. It is operated in adiabatic and isothermal temperature conditions. The maximum permissible monomer concentration in toluene solution was determined. It was shown that the polymerization products in different reactors have the same molecular mass and different molecular weight distribution.

Key words:

Polydicyclopentadiene, isothermic reactor, mathematic modeling, molecular mass, molecular weight distribution.

REFERENCES

1. Dumskiy Yu.V., No B.I., Butov G.M. *Khimiya i tekhnologiya nef-tepolimernykh smol* (Chemistry and technology of polymeric petroleum resin). Moscow, Khimiya, 1999. 312 p.
2. Vervacke D. *An introduction to PDCPD*. Waarschoot, Product Rescue, 2008. 129 p.
3. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011. 318, 3, pp. 101–105.
4. Tsareva Z.M., Tovazhnyanskiy L.L., Orlova E.I. *Osnovy teorii khimicheskikh reaktorov* (Foundation of chemical reactor theory). Har'kov, HGPU, 1997. 624 p.
5. Ionova E.I. Oligomerizatsiya nepredelnykh komponentov zhid-kikh produktov piroliza pod deystviem kataliticheskoy sistemy $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ (Oligomerization of unsaturated components of liquid pyrolysis products under the effect of $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ catalytic system). *Dissertatsiya kandidata khimicheskikh nauk*. Tomsk, 2012. 126 p.

УДК 667.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛО-, ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

А.А. Мананкова, Е.И. Задорожная, Н.В. Власова

Томский политехнический университет

E-mail: nadezhda_hope89@mail.ru

Работа посвящена качественной переработке побочных жидких продуктов пиролиза путем их полимеризации с образованием нефтеполимерных смол. В качестве исходного сырья использовали цикло-, дициклопентадиенсодержащие фракции жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина. Был проведен синтез нефтеполимерных смол с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлорида титана $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}_3$ и диэтилалюминийхлорида $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Моноалкокситрихлорид титана получали взаимодействием TiCl_4 и изопропилового спирта при мольном соотношении 1:1. Установлено, что использование данного каталитического комплекса позволяет получать нефтеполимерные смолы с улучшенными физико-химическими характеристиками. Исследованы свойства пленок на основе синтезированных нефтеполимерных смол, а также эксплуатационные характеристики пигментированных и масляно-смоляных покрытий. Показана возможность использования полученных пленкообразующих в лакокрасочной промышленности как самостоятельно, так и в различных композициях.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, пленкообразующие, переработка побочных продуктов, дициклопентадиеновая фракция, композиции, лакокрасочный материал.

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные полимерные продукты, которые образуются в результате полимеризации непредельных соединений при качественной переработке жидких продуктов пиролиза с температурой кипения 30...200 °С (фракция C_5-C_9). НПС применяются в лакокрасочной, мебельной, целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозийных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях.

Так, в работе [1] получена композиция гидрофобизирующего состава, содержащая водную эмульсию НПС в органическом растворителе и анионоактивное поверхностно-активное вещество, в качестве разбавителя воду, а также дополнительно водную дисперсию нефтяного парафина. Данная композиция обладает хорошими гидрофобными свойствами и используется для получения водоотталкивающих покрытий на керамических материалах, например кирпичач.

Особый практический интерес представляет применение НПС для сокращения расхода дорогих и дефицитных продуктов природного происхождения: растительных масел (в лакокрасочных материалах), канифоли (в производстве бумаги) [2]. Замена растительных масел синтетическими смолами позволяет сократить время высыхания покрытий и улучшить их эксплуатационно-механические характеристики. Композиции на основе НПС широко применяются в производстве лаков, эмалей, грунтовок и других лакокрасочных материалов, используемых в качестве защитных, декоративных, электроизоляционных покрытий. Так, масляно-смоляная композиция, включающая окисленное подсолнечное масло, НПС, полученную полимеризацией непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина с пределами выкипания 130...190 °С (30...40 мас. %), и органический растворитель, предложена для получения олиф, лаков и красок [3].

Влагостойкие покрытия на основе комбинированной олифы, представляющей собой 60 % раствор в керосиновой фракции НПС с температурой размягчения 72...90 °С (54 мас. %), окисленную смесь растительного масла, содержащую парафин, растворитель нефрас, сиккатив, используют для пропитки дерева, штукатурки бетона перед покраской [4].

Производство олифы, полученной последовательным введением НПС на основе стирола и соединений C_8-C_9 пиролизной фракции, взятых в весовом отношении (5–50):1, в техническое масло при нагревании, и добавлением в охлажденную реакционную смесь сиккатива и растворителя, позволяет снизить себестоимость с сохранением на высоком уровне ее рабочих характеристик [5].

В настоящей работе в качестве исходного сырья для синтеза НПС использовали дициклопентадиеновую фракцию (ДЦПДФ) жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Состав фракции, исследованный с помощью газожидкостной хроматографии, представлен в табл. 1. Перед полимеризацией ДЦПДФ проводят очистку фракции от смолистых соединений и продуктов окисления методом простой дистилляции. При этом происходит разложение дициклопентадиена (ДЦПД), входящего в состав фракции, с образованием реакционноспособного цикlopentadiена (ЦПД) (рис. 1).

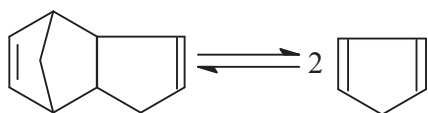


Рис. 1. Деполимеризация ДЦПД

В результате получали подготовленную к полимеризации фракцию с повышенным содержанием ЦПД, так называемую цикlopentadiеновую фракцию (ЦПДФ). Ранее установлено [6], что при полимеризации непредельных компонентов ЦПДФ образуются смолы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Таблица 1. Состав ДЦПДФ

Компоненты	%
Бензол	5,0
Толуол	7,8
Этилбензол	0,7
м-, п-Ксилолы	0,9
Стирол	1,0
α-Метилстирол	1,0
Дициклопентадиен	55,8
Инден	17,2
Неароматические C_6-C_8	3,3
Неидентифицированные ароматические	4,8
Неидентифицированные	2,5
Всего	100,0

Наличие ЦПД обуславливает высокую активность фракции. Это создает определенные трудности при выборе катализатора. Использование $TiCl_4$ в качестве катализатора олигомеризации ЦПДФ даже при пониженных температурах приводит к быстрому гелеобразованию и получению нерастворимых продуктов. Поэтому в качестве катализатора олигомеризации непредельных компонентов фракции использовали каталитический комплекс на основе моноалкокситрихлорида титана $Ti(OC_3H_7)_3Cl_3$ и диэтилалюминийхлорида $Al(C_2H_5)_2Cl$ при мольном соотношении компонентов 1:(0–2). Моноалкокситрихлорид титана получали взаимодействием $TiCl_4$ и изопропилового спирта при мольном соотношении 1:1. Замена атомов хлора на алкоксигруппы приводит к понижению активности титанорганического соединения, но моноалкоксипроизводные, используемые в качестве катализаторов олигомеризации реакционноспособной фракции, позволяют получать НПС с удовлетворительным выходом и улучшенными характеристиками [7].

Процесс проводили при температурах 20, 40, 60, 80 °С в течение 60 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. В результате были получены НПС, характеристики которых представлены в табл. 2.

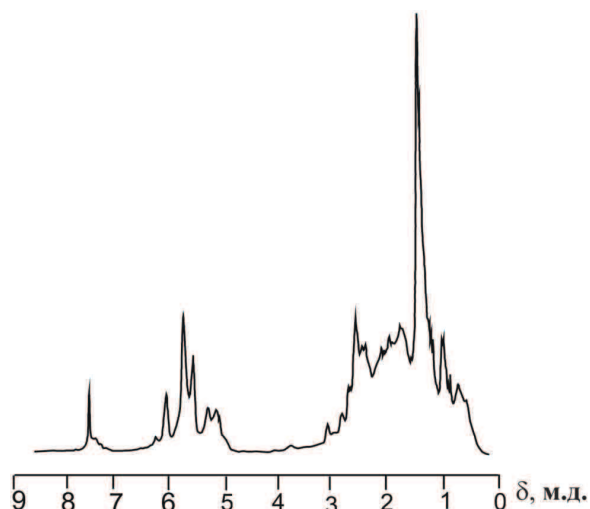
Из табл. 2 видно, что наибольший выход светлых НПС получается при соотношении $Ti(OC_3H_7)_3Cl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ 1:1, и для дальнейшей работы взята смола, синтезированная при 60 °С.

Данная НПС_{ЦПДФ} была исследована с помощью ЯМР 1H – спектроскопии, спектр которой представлен на рис. 2.

НПС_{ЦПДФ} представляют собой олигомеры с содержанием oleфиновых протонов около 20 %. Для этих смол данное значение является повышенным и хорошо согласуется с высокими значениями бромного числа. Наличие интенсивного сигнала мостиковых протонов структур 1-метилнорборнена и норборнана в диапазоне химических сдвигов 2,0–3,6 м.д. указывает на наличие сополимеров на основе ДЦПД в составе НПС.

Таблица 2. Физико-химические свойства НПС_{цпдф}

Условия синтеза		Выход, %	Цвет 30 % раствора НПС, мг I ₂ /100 мл KI	Бромное число, Br ₂ /100 г НПС	Температура размягчения по КИШ, °С	Молекулярная масса, у.е.
Молярное соотношение Ti(OC ₃ H ₇)Cl ₃ –Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	Температура, °С					
1:0	20	13	40	155	110	410
	40	16	50	157	110	415
	60	19	70	161	115	425
	80	20	80	165	115	437
1:0,5	20	22	10	168	110	443
	40	30	15	163	112	430
	60	34	20	160	115	425
	80	35	20	165	110	415
1:1	20	27	10	155	115	420
	40	35	15	148	110	427
	60	45	20	150	118	430
	80	50	25	152	108	438
1:1,5	20	18	160	153	110	420
	40	23	200	151	112	421
	60	28	250	145	110	427
	80	32	250	148	118	430
1:2	20	31	300	130	115	422
	40	33	400	136	121	436
	60	38	530	132	118	440
	80	44	580	140	120	435

**Рис. 2.** ЯМР¹H – спектр НПС_{цпдф}, 1 % Ti(OC₃H₇)Cl₃–Al(C₂H₅)₂Cl (1:1 моль), 60 °С

Непосредственно из реакционных растворов (без выделения смолы), полученных с использованием каталитической системы Ti(OC₃H₇)Cl₃–Al(C₂H₅)₂Cl при соотношении 1:1, были получены покрытия методом налива на стальные, стеклянные и алюминиевые пластины по ГОСТ 8832-76 и исследованы следующие характеристики: время высыхания «от пыли», внешний вид пленок, адгезия к стеклу и стали, прочность при ударе, твердость, эластичность.

Одним из требований применения НПС в лакокрасочной промышленности является характеристика покрытий на их основе: внешний вид – гладкие, ровные, без включений, хорошая адгезия 1–2 балла, эластичность <1 мм.

Адгезию определяли с помощью метода решетчатых надрезов (МРН) и метода параллельных надрезов (МПН) по ГОСТ 15140-78. Прочность при ударе определяли с помощью прибора У-1а по ГОСТ 4765-73. Твердость определяли по ГОСТ 5233-89. Эластичность – по ГОСТ 6606-73.

В табл. 3 представлены результаты исследований полученных покрытий.

Таблица 3. Свойства пленок на основе НПС_{цпдф} 1 % Ti(OC₃H₇)Cl₃–Al(C₂H₅)₂Cl=1:1; 60 мин. (толщина пленок 10–15 мкм)

Температура синтеза, °С	Время высыхания «от пыли», с	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
			Стекло	Сталь			
20	20	Глянцевая, гладкая	2/1	2/1	<1	11	0,2/0,2
40	20	Глянцевая, гладкая	2/1	2/1	<1	5	0,6/0,6
60	25	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	9	0,8/0,8
80	30	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	5	0,8/0,8

Анализируя полученные данные, видим, что с увеличением температуры синтеза время высыхания «от пыли» увеличивается. Полученные пленки по внешнему виду глянцевые, имеют гладкую поверхность. Адгезия пленок к стеклу и стали улучшается при повышении температуры синтеза. Пленки обладают отличной эластичностью вне зависимости от температуры синтеза. Прочность пленок при ударе более 5 см, максимальная прочность наблюдается у пленок, синтезированных при 20 °С. У пленок, полученных при более высоких температурах, наблюдается большая твердость. Эксплуатационные характеристики данных покрытий удовлетворяют требованиям стандарта (ГОСТ Р 51691-2000) для красок и эмалей на основе НПС, что дает возможность использовать полученные пленкообразующие в лакокрасочной промышленности как самостоятельно, так и в различных композициях.

С целью определения возможности применения полученных НПС в качестве пленкообразующих исследованы свойства композиций данной смолы с красным железистоокисным пигментом (Fe₂O₃). Для исследования была взята смола, синтезированная при 60 °С, так как пленки на ее основе имеют лучшие свойства. Получение лакокрасочного материала проводили смешением компонентов с помощью чашечного истирателя ИВ-1. По полученным ранее данным [8] известно, что оптимальное содержание железистоокисного пигмента в композиции с НПС_{цпдф} составляет 20 %. Результаты исследования полученных композиций представлены в табл. 3.

При сравнении свойств полученных покрытий (табл. 4) и непигментированных пленок (табл. 3),

видно, что добавление пигмента способствует значительному увеличению прочности покрытий при ударе.

Таблица 4. Свойства пигментированных покрытий (толщина 10–20 мкм) на основе НПС_{цпдф}, 1 % $Ti(OC_3H_7)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl = 1:1$; 60 °C; 60 мин

Время перетирания, мин	Время перетирания, мин	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
			Стекло	Сталь			
18	12,0	Глянцевая, гладкая	1/1	1/2	<1	>48	0,8/0,8

Далее исследовали свойства композиций смолы с добавлением окисленного растительного масла (5...20 %) при массовом содержании пигмента Fe_2O_3 20 %. С помощью аппликатора получали покрытия на стальных, стеклянных и алюминиевых пластинах. Результаты исследования покрытий представлены в табл. 5.

Использование окисленного растительного масла в композициях приводит к увеличению времени высыхания (до недели), но позволяет получать глянцевые покрытия с хорошими эксплуатационными характеристиками: адгезия 1 балл, эластичность менее 1 мм, прочность при ударе более 48 см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрофобизирующий состав для защиты керамических материалов: пат. 2439108 Рос. Федерация. № 2009112037/04; заявл. 02.04.2009; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 5 с.
2. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 168 с.
3. Масляно-смоляная композиция: пат. 2409596 Рос. Федерация. № 2009121060/04; заявл. 02.06.2009; опубл. 20.01.2011, Бюл. № 2. – 5 с.
4. Влагостойкая комбинированная олифа: пат. 2363716 Рос. Федерация. № 2008100566/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 10.08.2009, Бюл. № 22.
5. Способ получения олифы: пат. 2230087 Рос. Федерация. № 2002131493/04; заявл. 26.11.2002; опубл. 10.06.2004.
6. Белоусова А.С., Мананкова А.А. Получение пленкообразующих олигомеризацией дициклопентадиенсодержащей фрак-

Таблица 5. Свойства пигментированных покрытий (толщина 10 мкм) на основе НПС_{цпдф} $Ti(OC_3H_7)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (1:1) с добавлением окисленного масла

Содержание масла, %	Время перетирания, мин	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
			Стекло	Сталь			
5	10	Глянцевая, гладкая	1/1	2/2	<1	48	1,0/1,0
10	10	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	>48	0,8/0,8
20	10	Глянцевая, гладкая	1/1	1/1	<1	>48	0,8/0,8

Выводы

Исследована олигомеризация непредельных компонентов ДЦПДФ жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы на основе моноалкокситрихлорида титана $Ti(OC_3H_7)_3$ и диэтилалюминийхлорида $Al(C_2H_5)_2Cl$. Установлено, что применение $Ti(OC_3H_7)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ при мольном соотношении 1:1 позволяет получать светлые НПС с выходом 45 % и улучшенными свойствами. Показана возможность применения полученной НПС в качестве пленкообразующего для получения пигментированных лакокрасочных покрытий как в отдельности, так и в композициях с окисленным подсолнечным маслом.

ции с использованием каталитической системы на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. XI Всеросс. конф. студентов и аспирантов. – Томск, 2010. – Т. 2. – С. 229–231.

7. Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции под действием хлорида и алкоксидов титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Тюмень, 2011. – 20 с.
8. Волчок Е.В., Мананкова А.А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции // Химия и химическая технология XXI век: Матер. XII Всеросс. научно-практ. конф. – Томск, 2011. – Т. 2. – С. 174–175.

Поступила 18.09.2013 г.

UDC 667.6

PRODUCTION OF FILM BINDER BASED ON CYCLO-, DICYCLOPENTADIENE FRACTIONS OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS

A.A. Manankova, E.I. Zadorozhnaya, N.V. Vlasova

Tomsk Polytechnic University

The work is devoted to high quality liquid pyrolysis products processing through their polymerization to form polymeric petroleum resins. Cyclo-, dicyclopentadiene fractions of liquid pyrolysis products of straight-run gasoline were used as raw material. The authors have synthesized polymeric petroleum resins using catalyst complex based on titanium monoalkoxytrichloride $Ti(OC_3H_7)Cl_3$ and diethylaluminumchloride $Al(C_2H_5)_2Cl$. Titanium monoalkoxytrichloride was obtained by $TiCl_4$ interacting with isopropanol in the mole ratio of 1:1. It has been ascertained that the use of the catalyst complex allows obtaining polymeric petroleum resins with the improved physical and chemical characteristics. The properties of films based on synthesized polymeric petroleum resins, as well as the operating characteristics of pigmented and oil-resin coatings were investigated. The paper demonstrates the possibility of using the film binders in the coatings industry, both individually and in different compositions.

Key words:

Liquid pyrolysis products, polymeric petroleum resins, film binder, refining of co-product, dicyclopentadiene fraction, composites, coating composition.

REFERENCES

1. *Gidrofobiziruyushhij sostav dlja zashhity keramicheskikh materialov* (Hydrophobized structure for ceramic material protection). Patent RF, no. 2439108, 2009112037/04, 2009. 1, 5 p.
2. Dumskiy Yu.V. *Neftepolimernye smoly* (Polymeric petroleum resins). Moscow, Khimiya, 1988. 168 p.
3. *Maslyano-smolyanaya kompozitsiya* (Oleoresinous composition). Patent RF, no. 2409596, 2009121060/04, 2009.
4. *Vlagostoykaya kombinirovannaya olifa* (Moisture-proof compound drying oil). Patent RF, no. 2363716, 2008100566/04, 2008.
5. *Sposob polucheniya olify* (Drying oil obtaining technique). Patent RF, no. 2230087, 2002131493/04, 2002.
6. Belousova A.S., Manankova A.A. Poluchenie plenkoobrazuyushchikh oligomerizatsiye ditsiklopentadiensoderzhashchey fraktsii s ispolzovaniem kataliticheskoy sistemy na osnove monoalkoksitrihloridov titana i dietilaluminiumkhlorida (Film binder obtaining by oligomerization of dicyclopentadiene-containing fraction using the catalytic system based on titanium monoalkoxytrichloride and diethylaluminum chloride). *XI Khimiya i khimicheskaya tehnologiya v XXI veke. Vserossiyskaya konferentsiya studentov i aspirantov* (Chemistry and chemical technology in the XIX century. All-Russian conference for students and post-graduates). Tomsk, 2010. 2, pp. 229–231.
7. Manankova A.A. *Sintez neftepolimernykh smol na osnove ditsiklopentadienovoy fraktsii pod dejstviem hlorida i alkoksikhloridov titana*. Avtoref. Diss. kand. khim. nauk (Synthesis of polymeric petroleum resins based on dicyclopentadiene fraction under the effect of chloride and titanium alkoxytrichloride). Diss. Cand. chem. sci. Tjumen', 2011. 20 p.
8. Volchok E.V., Manankova A.A. *Sintez neftepolimernykh smol na osnove ditsiklopentadienovoy fraktsii. Khimiya i khimicheskaya tehnologiya XXI vek. XII Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* (Chemistry and chemical technology XXI century. XII All-Russian research conference). Tomsk, 2011. 2, pp. 174–175.