

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

Русakov Д.А., Короткова Е.И., Ляпков А.А., Славгородская О.И., Донцов Ю.В.
*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, email: rusakovdax@gmail.com*

Проведена работа по поиску эффективного антиоксиданта, способного противостоять окислению тримеризованного дициклопентадиена (ДЦПД) кислородом воздуха в нормальных условиях. В работе использовались три антиоксиданта, два из которых имели фенольную природу (Irganox 1010, Irganox 1076) и один имел аминную природу (Santoflex 6PPD). Также использовался дициклопентадиен с растворенным в нем каучуком марки BUNA 3950 как одна из распространенных модификаций мономера. Методом анализа была выбрана ИК-спектроскопия с использованием Фурье-спектрометра СИМЕКС ФТ-801. На полученных спектрах видна закономерность нарастания двух пиков в области 1700 см^{-1} , что предположительно соответствует карбонильной группе. Расчет площадей исследуемых пиков проводился относительно пика 1438 см^{-1} . В течение эксперимента были сняты 4 показания с каждого образца и получена зависимость нарастания пиков окисления от времени. Полученные данные позволяют сделать вывод о наибольшей эффективности антиоксиданта Irganox 1010. Также были получены данные о более медленном процессе окисления в ДЦПД, содержащем каучук, чем в чистом ДЦПД.

Ключевые слова: дициклопентадиен, окисление дициклопентадиена, антиоксиданты

INVESTIGATION OF OXIDATION PROCESS IN DICYCLOPENTADIENE WITH DIFFERENT ANTIOXIDANTS BY IR-SPECTROMETRY METHOD

Rusakov D.A., Korotkova E.I., Lypkov A.A., Slavgorodskaya O.I., Doncov Y.V.
*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, email: rusakovdax@gmail.com*

A study was done for finding an effective antioxidant which is able to resist the air oxidation of trimerized dicyclopentadiene (DCPD) under normal atmospheric conditions. Three antioxidants were used: two with a phenolic structure (Irganox 1010 and Irganox 1076) and one with an amine structure (Santoflex 6PPD). DCPD with dissolved BUNA3950 rubber was used as the monomer. The analysis was done using IR-spectroscopy with a SIMEX FT-801 Fourier spectrometer. Received spectra show a tendency of two peaks appearing and increasing in the area of 1700 cm^{-1} that supposedly corresponds to the carbonyl group. The 1438 cm^{-1} peak was used as a standard to calculate the peak area of the investigated peaks. Four readings were registered per sample. The dependence of oxidation on the increase of peak area was established. The data shows that Irganox 1010 has the highest efficiency. It also shows that there is less oxidation when using DCPD with rubber versus pure DCPD.

Keywords: dicyclopentadiene, dicyclopentadiene oxidation, antioxidants

Химия нефти и ее производных в последние полвека занимает одно из лидирующих направлений промышленности и исследовательской работе. Значительная часть современной нефтехимии принадлежит низшим олефинам, таким как этилен и пропилен. Основным их источником остается термические пиролиз углеводородов. При их пиролизе образуется множество побочных продуктов, которые в дальнейшем идут в переработку для получения пластических масс, каучуков, синтетических волокон. Жидкие продукты переработки могут содержать ценные ароматические, алифатические и циклические углеводороды. Пиролиз является одним из основных источников бензола, ксилолов, циклопентена, изопрена, нефтеполимерных смол и циклопентадиена [1, 3].

С увеличением потребления этилена и пропилена увеличился выход одного из побочных продуктов их переработки – циклопентадиена (ЦПД) а также его димера – дициклопентадиена (ДЦПД). C_5 и C_9 ,

фракция пиролиза может содержать от 20 до 50% ЦПД и его димера [2]. В последнее время за рубежом ДЦПД стал одним из наиболее востребованных мономеров для получения термореактивных полимеров и сырьем для тонкого органического синтеза. В России ДЦПД используется лишь в незначительной степени, только несколько крупных предприятий использует полидициклопентадиен в качестве конструкционного материала. Получаемый из ДЦПД термореактивный сшитый полимер обладает уникальными свойствами – низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью к воздействию химических реагентов, а также механической устойчивостью при низких и высоких температурах [4].

Дициклопентадиен (трициклододека-3,8-диен) – бесцветное кристаллическое вещество обладающее резким запахом. Существует в экзо- и эндо-форме, используемый в промышленности мономер ДЦПД содержит 98% эндо-формы и 2% экзо-формы.

Экзо-форма ДЦПД в несколько раз более активнее, чем эндо-форма, что связано со стерическими особенностями [6]. Молекула ДЦПД содержит 2 цикла – норборненовый и пентеновый цикл, в каждом из циклов имеется двойная связь. Двойная связь в норборненовом кольце более активна и может легко вступать в реакции присоединения, в том числе с кислородом воздуха. Именно по этой причине мономер ДЦПД с легкостью окисляется на воздухе и требует введения стабилизаторов или хранения и работы с ним в инертной атмосфере.

ДЦПД является ценным продуктом для получения новых полимерных конструкционных материалов. Вступая в реакцию метатезисной полимеризации с рас-

крытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization – ROMP), ДЦПД образует сначала линейный, а затем сшитый трехмерный полимер. Под действием катализатора (катализаторы Граббса 1-го и 2-го поколения) сначала происходит раскрытие двойной связи в норборненовом кольце, а затем раскрытие связи в циклопентеновом с образованием сшитого полимера [5]. Схема протекания реакции представлена на рис. 1. Получаемый таким образом полимер имеет высокую твердость, модуль упругости на изгиб, но при этом малую ударную прочность по Изоду. Для уменьшения хрупкости и для повышения его эксплуатационных качеств вводятся различные добавки, в том числе каучуки и смолы [7].

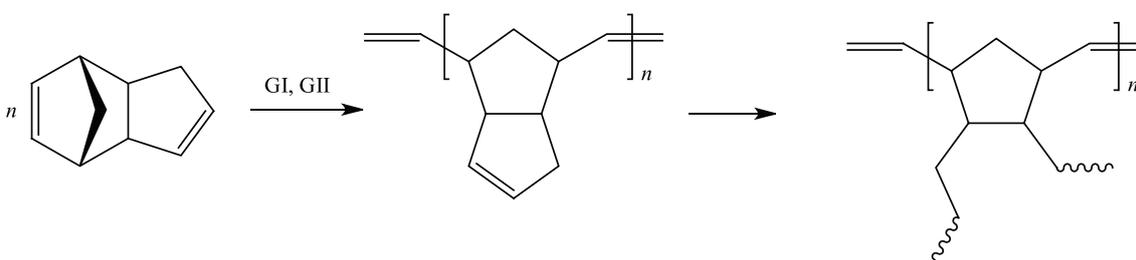


Рис. 1. Схема протекания реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) в дициклопентадиене под действием катализатора Граббса

Как уже было сказано выше, ДЦПД подвержен окислению в воздушной атмосфере. Наличие кислородосодержащих примесей в значительной мере препятствует протеканию процесса полимеризации, и поиск эффективных стабилизирующих добавок является одним из приоритетных направлений в химии ДЦПД.

Материалы и методы исследования

Для проведения эксперимента использовался свежеприготовленный дициклопентадиен, содержащий трициклопентадиен, в количестве около 8% по массе. Подготовка мономера проводилась путем кипячения раствора под металлическим натрием с последующей перегонкой на роторном испарителе в инертной атмосфере азота. Все манипуляции с мономером, кроме самого эксперимента, проводились в инертной атмосфере для предотвращения начала окислительного процесса. Образец, содержащий каучук марки BUNA 3950, готовился отдельно путем растворения мелко нарезанного каучука в горячем растворе ДЦПД с перемешиванием в атмосфере азота. Во всех случаях, кроме специально оговоренных, под ДЦПД подразумевается ДЦПД, содержащий 8% тримера. Для эксперимента было получено 5 образцов:

- 1) чистый ДЦПД;
- 2) ДЦПД, содержащий растворенный в нем каучук BUNA 3950 (5% по массе);
- 3) ДЦПД с растворенным в нем стабилизатором марки irganox 1076 (1% по массе);
- 4) ДЦПД с растворенным в нем стабилизатором марки irganox 1010 (1% по массе);

5) ДЦПД с растворенным в нем стабилизатором santoflex 6PPD.

Растворение стабилизаторов проводилось на ультразвуковой водяной бане в течении 15 минут. Полученные растворы переливались в химические стаканы объемом 50 мл, одинаковой формы и диаметра, после чего помещались в условия комнатной температуры и постоянно циркулируемого воздушного потока. С определенными временными интервалами проводилась съемка ИК-спектров на Фурье-спектрофотометре СИМЕКС ФТ-801. В итоге для каждого из пяти образцов было получено 4 ИК-спектра, снятых в течении 50 календарных дней. Получаемые спектры обрабатывались в программе ACD Labs 10.0

Результаты исследования и их обсуждение

В результате работы были получены данные о площадях двух пиков, возникающих в области 1700 см^{-1} . Также были получены данные о площади пика 1438 см^{-1} , что соответствует CH_2 -группе. Относительно данного пика делался расчет исследуемых пиков. Площади пиков в области 1700 см^{-1} растут с течением времени, что позволяет говорить о том, что эти пики соответствуют окисленным формам ДЦПД. Предположительно происходит присоединение кислорода в норборненовом кольце с образованием эпоксидной и карбонильной группы. Данные предположения также подтверждаются ранее проведенными нами исследовани-

ями, в которых окисленный ДЦПД анализировался методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической приставкой. Полученные данные подтвердили наличие

эпоксидной и кетонной группы в норборненовом кольце ДЦПД. Полученные данные о площадях пиков в ИК-спектрах представлены в таблице.

Площади пиков используемые в расчетах

Образец	Время между снятием спектров, сутки	Площади пиков спектра в указанных областях, см ⁻¹		
		1438	1716	1697
1. Чистый ДЦПД	0	273	2,7	2,76
	8	267	3,62	12,4
	29	269	4,76	15,74
	47	143	6,78	10,8
2. ДЦПД + Buna 3950	0	247	5,06	6,13
	8	232	5,55	5,95
	29	236	6,15	8,9
	47	243	6,88	15,3
3. ДЦПД + irganox 1076	0	270	3,32	4,23
	8	240	3,58	4,5
	29	304	11,2	15,66
	47	159	8,4	11,3
4. ДЦПД + irganox 1010	0	284	2,93	3,4
	8	255	3,15	7,15
	29	230	4,3	8,3
	47	238	4,7	9,54
5. ДЦПД + santoflex 6PPD	0	273	1,73	2,12
	8	270	2,9	5,86
	29	257	4,52	8,57
	47	266	4,96	12,2

На основе полученных данных были построены графики, на основании которых был выявлен ряд закономерностей.

Во-первых, в чистом ДЦПД в воздушной атмосфере происходит нарастание двух пиков в ИК-спектре, в области 1700 см⁻¹.

Одновременно с этим происходит помутнение раствора ДЦПД с образованием желтого осадка. К концу опыта мономер теряет способность к полимеризации на рутениевом катализаторе. График нарастания пиков представлен на рис. 2.

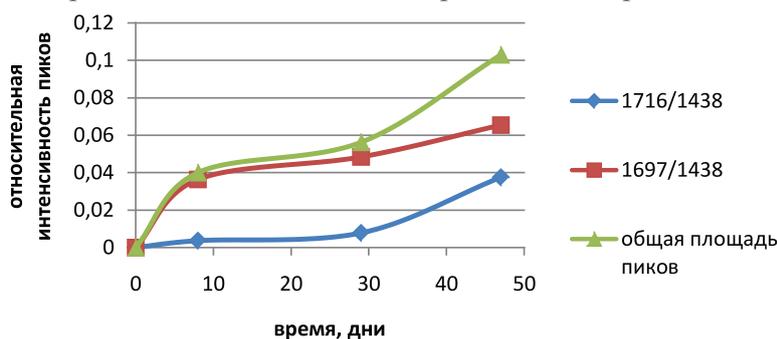


Рис. 2. График зависимости нарастания пиков окисления от времени в чистом ДЦПД

Во-вторых, при включении каучука BUNA 3950 в массу мономера происходит уменьшение интенсивности нарастания пиков в области 1700 см⁻¹. Мономер не теряет способности вступать в реакцию полимеризации. График нарастания пиков в ДЦПД с каучуком представлен на рис. 3.

В-третьих, при введении в массу мономера стабилизаторов происходит уменьше-

ние нарастания пиков окисления. Эффективнее всего себя показывает фенольный антиоксидант irganox 1010, в образце, содержащем данный стабилизатор, пики окисления наименее выражены. По окончании эксперимента ДЦПД не потерял способность к полимеризации. График нарастания пиков окисления представлен на рис. 4.

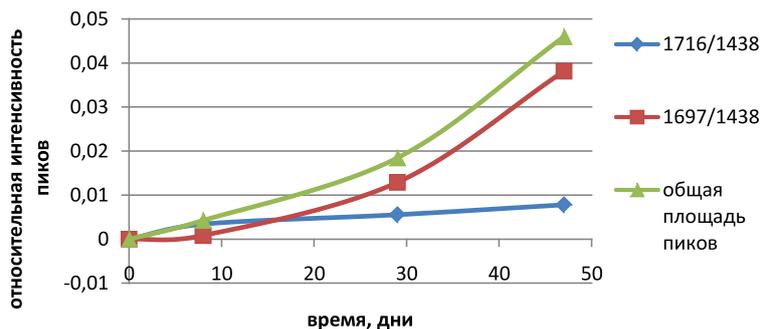


Рис. 3. График зависимости нарастания пиков окисления от времени в ДЦПД, содержащем каучук

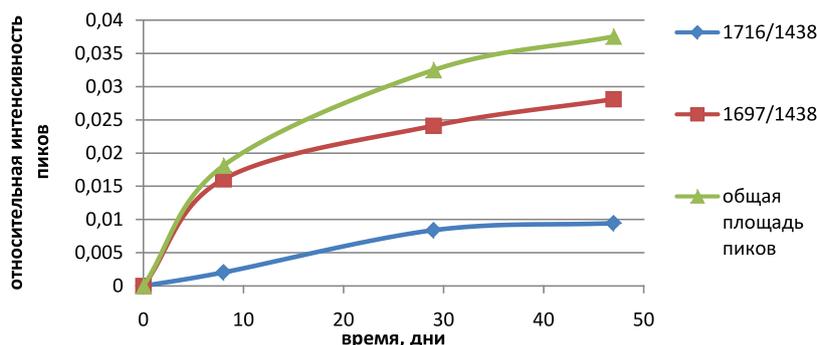


Рис. 4. График зависимости нарастания пиков окисления от времени в ДЦПД, содержащем стабилизатор irganox 1010

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать ряд выводов. При хранении ДЦПД в воздушной атмосфере он легко вступает в реакцию с кислородом воздуха. Это подтверждается образованием двух пиков в области 1700 см^{-1} , соответствующей карбонильным группам. При наличии в мономере растворенного каучука, процесс окисления происходит медленнее, чем в чистом ДЦПД. Наиболее эффективным показывает себя антиоксидант фенольной природы, имеющий в своей структуре четыре фенольных кольца и предотвращающий образование перекисных радикалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
2. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза / Е.М. Варшавер, Л.В. Козодой, В.М. Костюченко, Р.Ц. Долуханов // Химия и технология топлив и масел – 1974. – № 3. – С. 7–9.
3. Стратегия развития химической и нефтехимической промышленности России на период до 2015 г. – М., 2008 – 71 с.
4. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, – New York. 2005. – 142 pp.
5. Rule J.D., Moore J.S. ROMP Reactivity of endo- and exo-Dicyclopentadiene // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – P. 7878–7882.
6. Nomura K., Takahashi S., Imanishi Y. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene macro monomer using $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OR})_2$ as the initiator // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 4345–4350.

7. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis. A: Chemical. – 2004. – Vol. 213. – P. 39–45.

References

1. Braginskiy O.B., Mirovaya neftekhimicheskaya promyshlennost M.: Nauka, 2003 556 p.
2. Varshaver E.M., Kozodoy L.V., Kostyuchenko V.M., Dolukhanov R.TS. K voprosu povysheniya effektivnosti ispolzovaniya pobochnykh productov piroliza // Khimiya i tekhnologiyatopliv i masel. 1974. no. 3 pp. 7–9.
3. Strategiya razvitiya khimicheskoy i neftekhimicheskoy promyshlennosti Rossiina period do 2015. Moskva, 2008. 71 p.
4. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 2005. 142 pp.
5. Rule J.D., Moore J.S. ROMP Reactivity of endo- and exo-Dicyclopentadiene // Macromolecules 2002. Vol. 35. pp. 7878–7882.
6. Nomura K., Takahashi S., Imanishi Y. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene macro monomer using $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OR})_2$ as the initiator. // Polymer. 2000. Vol. 41. pp. 4345–4350.
7. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis. A: Chemical 2004. Vol. 213. pp. 39–45.

Рецензенты:

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Пестряков А.Н., д.х.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям, заведующий кафедрой технологии органических веществ и полимерных материалов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.