

УДК 571.1

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТОНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПИПЕРИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $TiCl_4-H_2O$

© 2004 В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов

Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти

Изучено влияние добавок ацетона на закономерности катионной полимеризации пиперилена в присутствии каталитической системы  $TiCl_4-H_2O$ . В целях поиска способов регулирования молекулярных характеристик и исключения образования гель-фракции в полученном полимере

Эффективным способом утилизации крупнотоннажного побочного продукта нефтехимического производства – пиперилена, является катионная полимеризация с получением олигомеров, используемых в лакокрасочной промышленности. Промышленный процесс получения олигопиперилена марки СКОП основан на катионной полимеризации пиперилена под действием каталитической системы  $TiCl_4-H_2O$  и внедрен на ряде предприятий нефтехимии [1], однако, полученный олигомер в ряде случаев содержит значительное количество нерастворимой гель-фракции (ГФ), что снижает его потребительские свойства. Ранее нами были установлены основные причины образования ГФ при синтезе олигопиперилена, заключающиеся в образовании высокомолекулярной фракции в полимере и ее последующей сшивке в нерастворимую ГФ [2,3].

Цель данной работы – поиск способов регулирования молекулярных характеристик и исключения образования ГФ в полученном полимере.

С этой целью изучено влияние добавок ацетона на закономерности катионной полимеризации пиперилена в присутствии каталитической системы  $TiCl_4-H_2O$ .

### Экспериментальная часть

В работе использовали пиперилена марки П-1 состава (%мас): транс-изомер – 61,9; цис-изомер – 34,5; циклопентен – 1,6; изопрен – 0,3; 2-метилбутен-2 – 0,3; циклопентадиен – 0,1; насыщенные углеводороды – 1,3. Содержание микропримесей в пиперилене, % мас.: вода –  $2 \cdot 10^{-3}$ , карбонильные –  $2 \cdot 10^{-3}$ , перекис-

ные –  $3 \cdot 10^{-3}$ , азотсодержащие –  $5 \cdot 10^{-4}$ . Пиперилена такого качества принимали за эталонный. Ацетон марки “ч.д.а.” использовали без дополнительной очистки. Толуол и тетрахлорид титана очищали по известным методам и хранили в атмосфере аргона.

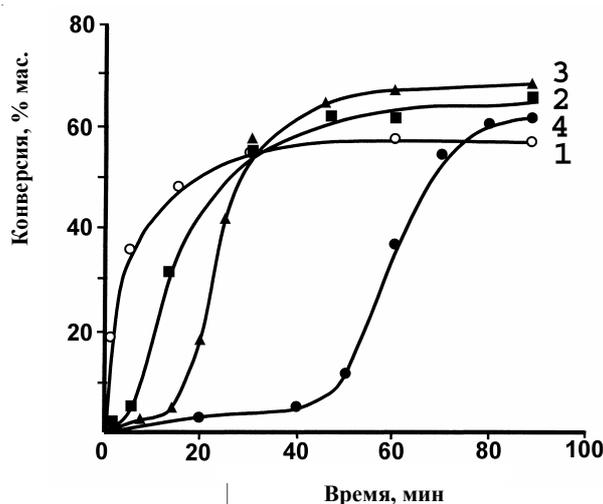
Опыты по полимеризации пиперилена проводили в предварительно прогретых в вакууме стеклянных ампулах в атмосфере очищенного аргона. Заданное количество ацетона вводили в мономер до проведения полимеризации, при этом мономер также содержал расчетное количество воды. Попытка введения ацетона в раствор четыреххлористого титана в толуоле приводила к выпадению смолообразного осадка и резкому падению активности катализатора. Поэтому, в дальнейших экспериментах ацетон вводили в мономер перед полимеризацией, а затем добавляли раствор тетрахлорида титана.

Молекулярные характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе “Waters-200” [3]. Количество гель-фракции в полимере определяли экстракцией в толуоле в аппарате Сокслета в течение 20 часов.

### Результаты и их обсуждение.

На рис. 1 приведены кинетические кривые процесса полимеризации пиперилена под действием катализатора  $TiCl_4-H_2O$  с различным содержанием ацетона в системе. Без добавок ацетона процесс полимеризации характеризуется высокой начальной скоростью, которая резко уменьшается при высоких конверсиях (кривая 1).

В случае добавления ацетона на всех



**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации пиперилена при различном содержании ацетона: 1 – 0; 2 – 0,012; 3 – 0,024; 4 – 0,030 моль/л. Условия: 50°C;  $[TiCl_4] = 3,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $[H_2O] = 0,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $[C_9H_8] = 9,522$  моль/л, растворитель – толуол

кинетических кривых появляется индукционный период, в течении которого полимеризация протекает с низкой скоростью. После индукционного периода скорость процесса значительно возрастает. Продолжительность индукционного периода увеличивается с повышением концентрации ацетона в пи-

перилена. Так, при содержании ацетона  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л он составляет приблизительно пять минут (кривая 2). При содержании ацетона  $2,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л – 17 минут (кривая 3) и при содержании ацетона  $3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л индукционный период 45 минут (кривая 4). Аналогично опыту без ацетона, при высоких конверсиях мономера скорость полимеризации резко уменьшалась.

Период индукции можно значительно сократить, повышая концентрацию  $TiCl_4$  или температуру полимеризации (табл. 1). Изменение концентрации сокатализатора – воды в системе не оказывает существенного влияния на продолжительность индукционного периода при проведении процесса в присутствии ацетона. Появление индукционного периода при использовании ацетона наиболее вероятно объяснить процессом формирования модифицированного активного центра или одного из активных центров полимеризации. С увеличением температуры полимеризации и концентрации  $TiCl_4$  видимо возрастает скорость формирования модифицированного активного центра.

Ранее нами сообщалось, что в зависимо-

**Таблица 1.** Зависимость продолжительности индукционного периода полимеризации и конверсии мономера от условий полимеризации:  $[C_9H_8] = 9,5$ ;  $[C_3H_6O] = 0,018$  моль/л

Условия полимеризации			Индукционный период, мин.	Конверсия пиперилена за 90 мин. % мас.
$[H_2O] \cdot 10^2$ моль/л	$[TiCl_4] \cdot 10^2$ моль/л	$T_{пол.}, ^\circ C$		
0,08	3,6	50	12,0	65,0
0,40			7,5	70,9
0,60			8,0	72,8
0,80			11,0	76,2
1,20			13,0	69,3
0,60	2,9	50	16,0	64,3
	3,6		8,5	73,5
	5,4		4,0	78,8
	7,2		2,5	88,1
	9,0		1,0	89,8
0,60	3,6	20	12,0	65,2
		50	8,0	73,0
		70	5,0	84,4
		100	2,5	91,6

**Таблица 2.** Зависимость молекулярных параметров полимера от конверсии мономера при различном содержании ацетона: условия см. рис.1

Содержание ацетона, моль/л·10 <sup>2</sup>	Время полимеризации, мин.	Конверсия мономера, % мас.	Содержание ГФ в полимере % мас.	Соотношение НМФ/ВМФ
0	0,3	11,3	0	100/0
	2,0	21,7	1,0	76/24
	20,0	40,2	9,5	83/17
	180,0	58,1	16,0	89/11
	540,0	68,0	24,5	100/0
0,6	2,0	10,2	0	100/0
	15,0	38,3	1,2	75/25
	30,0	53,8	2,4	75/25
	60,0	57,1	10,8	85/15
	180,0	62,0	18,0	91/9
	540,0	70,1	19,3	92/8

**Таблица 3.** Зависимость молекулярных параметров полимера от содержания ацетона в мономере: условия: 50°C, 120 мин., [H<sub>2</sub>O] = 0,8·10<sup>-2</sup> моль/л

Содержание ацетона моль/л·10 <sup>2</sup>	Конверсия мономера, % мас.	Содержание ГФ, %мас	Соотношение НМФ/ВМФ	Молекулярные параметры НМФ		
				M <sub>w</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
0	67,0	20,6	95/5	11,9	4,3	2,8
0,6	69,4	18,2	90/10	10,9	3,4	3,2
1,6	76,9	15,9	88/12	9,8	2,8	3,5
2,2	82,2	10,2	80/20	8,8	1,7	5,2
2,6	87,5	2,5	76/24	8,2	1,2	6,8
3,0	81,7	0	72/28	6,0	1,0	6,0

сти от условий полимеризации пиперилена на системе TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, полученный полимер состоит из нерастворимой ГФ, а растворимая часть содержит низкомолекулярную фракцию (НМФ) и высокомолекулярную фракцию (ВМФ) [2, 3]. Исследования молекулярных параметров полимера, полученного с добавками ацетона в систему, показали, что увеличение концентрации ацетона приводит к снижению содержания нерастворимой ГФ в образующемся полимере вплоть до ее полного отсутствия (табл. 2). При этом в растворимой части полимера возрастает доля ВМФ. Средние молекулярные массы высокомолекулярной фракции, во всем исследованном интервале концентраций ацетона остаются практически неизменными и находятся на уровне – M<sub>w</sub> = (340-380)·10<sup>3</sup>, M<sub>n</sub> = (690-760)·10<sup>3</sup>. Молекулярные массы НМФ с увеличе-

нием содержания ацетона снижаются, а полидисперсность возрастает (табл. 2).

Представляло интерес выяснить механизм снижения содержания ГФ в образующемся полимере при повышении концентрации ацетона в исходном мономере. Для этого были изучены зависимости молекулярных параметров полимера от конверсии мономера для немодифицированной ацетоном системы и с добавкой в мономер 0,6·10<sup>-2</sup> моль/л ацетона (табл. 3).

Для обеих систем механизм формирования фракций в полимере сходен. При малых конверсиях молекулярно-массовое распределение полимера имеет мономодальный характер, при увеличении конверсии образуется ВМФ, которая при глубоких конверсиях сшивается в ГФ. Для системы TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O без добавок ацетона высокомолекулярная фрак-

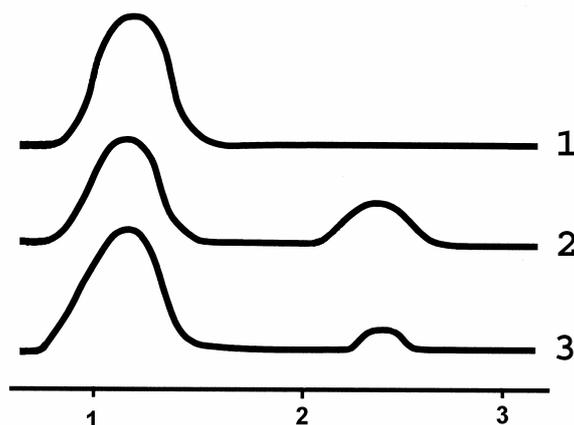


Рис. 2. Кривые ММР полипиперилена, полученного за 2,0 (1), 3,0 (2) и 180,0 (3) минут полимеризации:  $[C_3H_6O] = 0,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л

ция полностью превращается в ГФ и молекулярно-массовое распределение растворимой части полимера при глубоких конверсиях мономера становится опять мономодальным. При введении ацетона в систему полного превращения ВМФ в ГФ не наблюдается даже при высоких конверсиях (рис. 2). Таким образом, снижение содержания ГФ в полимере с увеличением концентрации ацетона связано с подавлением процесса сшивки растворимой ВМФ в нерастворимую ГФ.

Полученные закономерности формирования молекулярных параметров полипиперилена можно объяснить участием в про-

цессе полимеризации как минимум двух типов активных центров, один из которых отвечает за образование НМФ а второй – за ВМФ и ее дальнейшую сшивку. Можно предположить, что введение ацетона модифицирует активный центр, отвечающий за формирование ВМФ, в таком направлении, что вероятность сшивания полимерных цепей снижается.

Таким образом, введение в мономер добавок ацетона позволяет исключить образование нерастворимой гель-фракции в олигопиперилена и повысить его потребительские свойства, в частности показатель прозрачности олигомера, а также регулировать молекулярную массу олигомера.

Данный метод был внедрен в производство олигопиперилена марки СКОП на Тольяттинском ПО “Синтезкаучук”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоричева С.А., Розенцвет В.А., Пантух Б.И., Лившиц Р.М. // Производство СК, шин и РТИ. 1985. №11.
2. Козлов В.Г., Розенцвет В.А., Шамаева З.Г., Пантух Б.И., Раков А.В., Рафиков С.Р. // Доклады АН СССР. 1989. Т. 307. №6.
3. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G. // Jour. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 1992, V. 51

#### THE EFFECT OF ACETONE ADDITION ON PIPERYLENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF CATALYTIC SYSTEM $TiCl_4-H_2O$

© 2004 V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov

Institute of Ecology of the Volga River Basin of Russian Academy of Sciences, Togliatti

The acetone addition to monomer before polymerization allows to exclude the formation of insoluble gel-fraction by modifying active polymerization center. At the same time the kinetic polymerization curves show the induction periods, which increase with the rise of acetone content in monomer.