

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КАТИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4$ -ТРИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

© 2006 В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Н.А. Коровина

Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти

Исследовано влияние температуры в интервале (-70) – 60°C на процесс катионной полимеризации пиперилена на каталитической системе $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота. Начальная скорость полимеризации пиперилена с ростом температуры уменьшается, однако, при более глубоких конверсиях мономера выход полимера с повышением температуры возрастает. Это обусловлено изменением формы кинетических кривых процесса полимеризации. Молекулярные массы образующегося полипиперилена возрастают с понижением температуры полимеризации.

Введение

Существующие представления о влиянии температуры на процесс катионной полимеризации 1,3-диенов являются во многом дискуссионными и противоречивыми [1-3]. Так в работе [1] изучена катионная полимеризация изопрена на каталитической системе VCl_4 - $AlEt_2Br$ и найдено, что с увеличением температуры процесса с 22 до 45°C выход полимера при продолжительности процесса 1 час возрастает. Определена энергия активации реакции полимеризации, равная 8,96 ккал/моль. Авторы работы [2] изучали катионную полимеризацию циклопентадиена на системе $BF_3 \cdot OEt_2 - H_2O$ и наблюдали увеличение выхода полимера (время процесса 30 мин) с ростом температуры полимеризации от (-70) до 18 °C. При этом средневязкостная молекулярная масса образующегося полициклопентадиена с ростом температуры уменьшается [2]. С другой стороны, при катионной полимеризации цис,цис циклоокта-1,3-диена на каталитической системе $TiCl_4 - H_2O$ с увеличением температуры начальная скорость полимеризации резко уменьшалась [3]. В интервале температур (-40) – 40°C определена энергия активации процесса полимеризации, равная минус 40 кДж/моль. Среднечисленная молекулярная масса образующегося полициклооктадиена с ростом температуры уменьшалась [3].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры процесса на ки-

нетику катионной полимеризации пиперилена (1,3-пентадиена) под действием каталитической системы $TiCl_4$ -трихлоруксусная кислота в интервале температур от (-70) до 60°C, а также влияние температуры полимеризации на молекулярные параметры образующегося полипиперилена.

Экспериментальная часть

В работе использовали пиперилен марки П-1 производства ОАО “Стерлитамакский СК” следующего состава, % мас.: транс-изомер – 63,2, цис-изомер – 30,8, циклопентен – 3,1, 2-метилбутен-2 – 1,0, циклопентадиен – 0,7, насыщенные углеводороды – остальное. Перед проведением полимеризации пиперилен отмывали водой, сушили цеолитами марки NaX и перегоняли над CaH_2 в токе аргона. Содержание микропримесей в пиперилене, % мас.: вода – менее $1 \cdot 10^{-3}$, карбонильные (в расчете на ацетон) – менее $1 \cdot 10^{-3}$, перекисные (в расчете на активный кислород) – менее $1 \cdot 10^{-3}$, азотсодержащие (в расчете на диметилформамид) – $5 \cdot 10^{-4}$. Растворитель (гексан) сушили над Al_2O_3 и перегоняли над CaH_2 в токе аргона. Трихлоруксусная кислота (Fluka) и $TiCl_4$ (Fluka) использовались без дополнительной очистки.

Полимеризацию проводили в предварительно прогретых под высоким вакуумом стеклянных ампулах в атмосфере очищенного аргона. Катализатор дезактивировали сме-

сью окиси пропилена и метанола. Полимер выделяли отгонкой из ампул растворителя и непрореагировавшего мономера под высоким вакуумом при температуре 40°C.

Важно отметить, что в связи с высокой начальной скоростью полимеризации пиперилена и существенным влиянием температуры на кинетику полимеризации и молекулярные параметры образующегося полипиперилена [4], необходимо поддерживать строгую изотермичность процесса полимеризации, особенно в начальный период. В данной работе изменения температуры в течение всего процесса полимеризации не превышали 1–2°C. Это достигалось уменьшением общего объема реакционной массы в ампулах до 0,5–1мл и высокой скоростью перемешивания.

Содержание нерастворимой гель-фракции (ГФ) в полимере определяли экстракцией в аппарате Сокслета в кипящем толуоле в течение 24 час. Растворимую часть полимера – золь-фракцию (ЗФ) отделяли от ГФ на центрифуге из раствора полимера в гексане. Молекулярные параметры ЗФ полимера измеряли на жидкостном хроматографе Waters-

Alliance GPCV-2000, снабженном двумя детекторами (вискозиметр и рефрактометр) и тремя стирогелевыми колонками с размером пор 500 (HR-2), 10⁴ (HR-4) и 10⁶ Е (HR -6). Элюент – толуол, скорость элюирования – 1мл/мин, температура – 30°C.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации пиперилена при различной температуре процесса. При этом на рис. 1 приведены зависимости конверсии мономера от времени в первоначальный период процесса при продолжительности полимеризации от 15 до 120 сек, а на рис. 2 – последующий период процесса в интервале времени полимеризации от 2 до 60 мин. Как видно из данных рис. 1, начальная скорость полимеризации пиперилена с ростом температуры уменьшается. Так, при продолжительности полимеризации 30 сек конверсия мономера при температуре (-70)°C составляет 28,0 % мас., при (-20)°C – 26,5 % мас., при 25°C – 24,4 % мас. и при 60°C – 21,7 % мас. (см рис. 1 и табл. 1). С другой стороны, при продолжительности процесса 15 мин конверсия мономера при температуре (-70)°C составляет 34,1% мас., при (-20)°C – 45,8 % мас., при 25°C – 53,1% мас. и при 60°C – 62,1% мас. (см рис. 2 и табл. 1). Таким образом, при увеличении продолжительности процесса полиме-

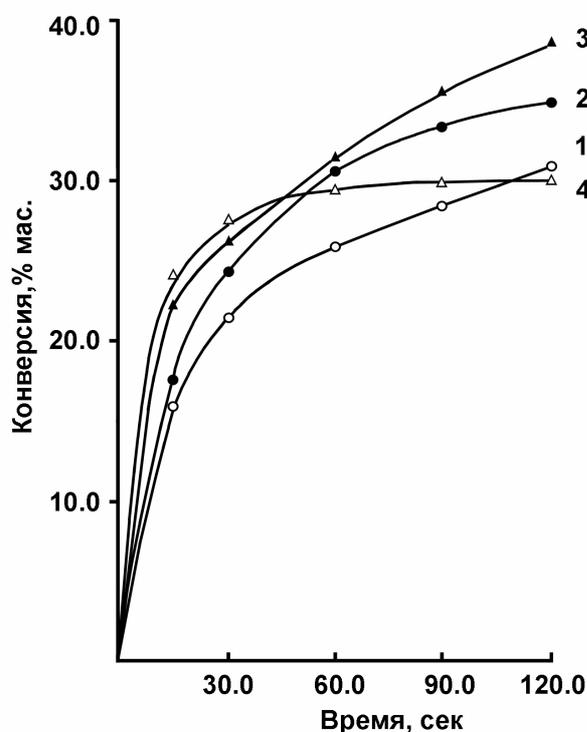


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при температуре процесса 60°C (1), 25°C (2), (-20)°C (3) и (-70)°C (4). Условия полимеризации : $[C_5H_8] = 8.7$, $[TiCl_4] = 0.02$, $[C_2HCl_3O] = 0.04$ моль/л, гексан.

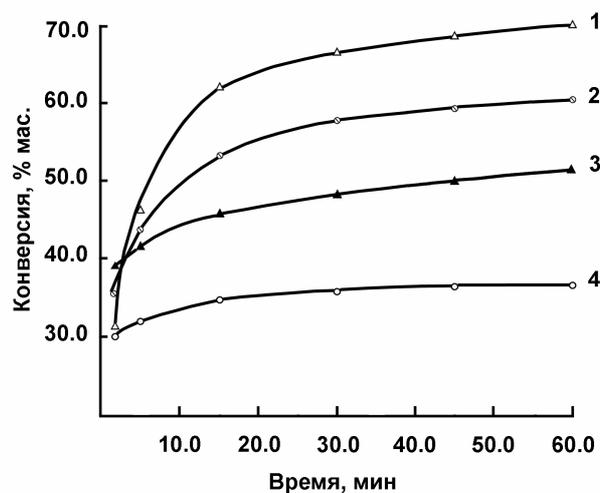


Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при температуре процесса 60°C (1), 25°C (2), (-20)°C (3) и (-70)°C (4). Условия на рис. 1.

Таблица 1. Зависимость конверсии мономера, содержания ГФ и молекулярных параметров ЗФ полимера от температуры и времени полимеризации. Условия полимеризации на рис. 1.

Температура, °С	Время, мин	Конверсия мономера, % мас.	Содержание ГФ, % мас.	Молекулярные параметры ЗФ		
				$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w / M_n
+60 °С	0,25	16,0	0	2,3	5,0	2,2
	0,50	21,7	0	2,3	5,3	2,3
	2,00	31,1	0	2,4	5,7	2,4
	5,00	45,7	0	3,2	9,9	3,1
	15,00	62,1	0	5,4	35,3	6,5
	60,00	69,7	0	4,8	45,9	9,6
+25 °С	0,25	17,7	0	2,6	6,6	2,5
	0,50	24,4	0	2,8	7,5	2,7
	2,00	35,0	0	3,0	9,8	3,3
	5,00	43,9	0	3,8	58,4	15,3
	15,00	53,1	0	4,0	194,4	48,6
	60,00	60,2	2,3	4,0	196,0	49,0
	180,00	64,9	21,2	3,8	98,7	26,0
-20 °С	0,25	22,9	0	3,6	10,7	3,0
	0,50	26,5	0	4,4	15,7	3,6
	2,00	38,8	0	5,2	41,5	8,0
	5,00	41,3	0	5,0	108,8	21,8
	15,00	45,8	12,5	4,3	221,5	51,5
	60,00	51,4	46,9	4,0	61,4	15,4
-70 °С	0,25	24,9	0	4,5	22,0	4,9
	0,50	28,0	0	4,6	23,1	5,0
	2,00	30,0	0	5,5	79,5	14,5
	15,00	34,1	55,3	5,1	24,8	4,9
	60,00	36,2	71,9	4,6	18,2	4,0

ризации конверсия мономера с ростом температуры увеличивается, т.е. происходит “инверсия” зависимости выхода полимера от температуры по сравнению с первоначальным моментом процесса полимеризации. При этом значительно различаются формы кинетических кривых полимеризации, при различных температурах. Так при температуре (-70)°С процесс характеризуется очень высокой начальной скоростью, которая резко уменьшается с увеличением конверсии мономера. С увеличением температуры, начальная скорость полимеризации уменьшается, но не происходит столь резкого падения скорости полимеризации с ростом конверсии мономера как при -70°С. Процесс становится более

“стационарным”. По-видимому, с таким необычным изменением зависимости скорости полимеризации от температуры и связаны противоречия, наблюдаемые авторами работ [1-3] при оценке влияния температуры на процесс полимеризации. Если влияние температуры оценивалось по выходу полимера за большой промежуток времени процесса, как в работах [1, 2], то с увеличением температуры полимеризации выход полимера возрастал, а если по начальной скорости полимеризации, как в работе [3], то наблюдалась обратная зависимость. Как показано в работе [5] уменьшение скорости полимеризации с ростом конверсии мономера связано с взаимодействием активных центров катализатора с нена-

сыщенными фрагментами полимерной цепи образующегося полимера, что приводит к уменьшению концентрации активных центров полимеризации. По-видимому, при понижении температуры полимеризации этот процесс становится более ярко выраженным, что ведет к изменению формы кинетических кривых.

В табл. 1 представлены результаты определения молекулярных параметров получаемого полипиперилена при различной температуре и продолжительности процесса полимеризации. При температуре полимеризации 25°C среднечисленная молекулярная масса (M_n) полимера с ростом конверсии мономера несколько увеличивается с $2,6 \cdot 10^3$ до $4,0 \cdot 10^3$, среднемассовая молекулярная масса (M_w) возрастает более значительно с $6,6 \cdot 10^3$ до $196 \cdot 10^3$. При этом резкий скачок повышения M_w и полидисперсности (M_w/M_n) образующегося полимера наблюдается при конверсии мономера 43,9% мас. При конверсиях мономера 60,2 и 64,9% мас. образующийся полипиперилен кроме растворимой золь-фракции содержит нерастворимую гель-фракцию (2,3 и 21,2% мас. соответственно). При этом с момента образования нерастворимой ГФ уменьшается M_n , M_w и полидисперсность полимера в растворимой ЗФ (см. табл. 1).

На рис. 3 приведены кривые молекулярно-массового распределения полипиперилена, полученного при температуре 25°C при разной конверсии мономера. Видно что, начиная с конверсии мономера 43,9% мас., на кривой ММР появляется второй максимум в

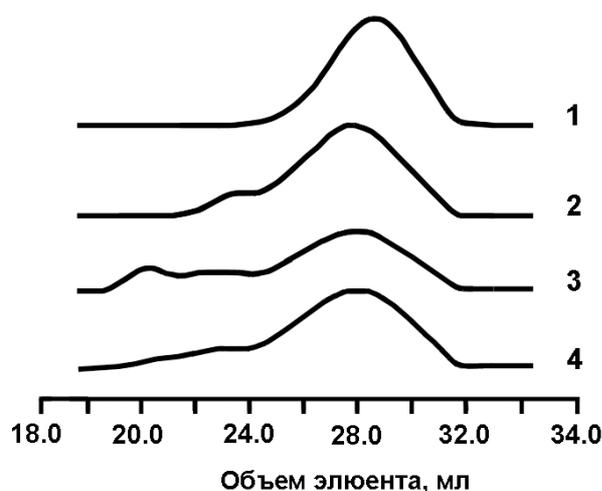


Рис. 3. Кривые ММР полипиперилена, полученного при температуре 25°C и конверсии мономера 24,4 (1), 43,9 (2), 53,1 (3) и 64,9 (4) % мас.

области высоких молекулярных масс (кривая 2). Таким образом, резкое повышение полидисперсности образующегося полимера связано с появлением высокомолекулярной фракции в полипиперилене. При дальнейшем увеличении конверсии мономера содержание высокомолекулярной фракции возрастает (кривая 3), а с момента появления нерастворимой ГФ в полимере содержание высокомолекулярной фракции резко уменьшается, что соответствует резкому уменьшению M_w и полидисперсности полимера (кривая 4).

Что касается причин образования высокомолекулярной фракции в полимере, то, по-видимому, эта фракция представляет собой разветвленный полимер, образующийся в результате реакции передачи цепи на полимер.

Для доказательства наличия разветвленной фракции в полимере на рис. 4 и 5 приведены логарифмические зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы полимера для двух образцов полипиперилена, полученных при температуре полимеризации 25°C, концентрации мономера 8,7 моль/л и конверсии пиперилена 24,4% мас. (рис. 4) и 53,1% мас. (рис. 5). Указанные зависимости получены на жидкостном хроматографе, снабженном параллельно работающими двумя детекторами – рефрактометром и проточным вискозиметром. Как видно из данных рис. 4, для полимера, имеющего мономодальное молекулярно-массовое распределение, логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера линейна во всем интервале молекулярных масс. Согласно методике работы [6] рассчитан фактор ветвленности (g-фактор), равный для данного полимера единице, то есть разветвленность отсутствует. Для полипиперилена, полученного при конверсии мономера 53,1% мас., логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы сохраняет линейный характер только в области низкомолекулярного пика на кривой ММР (рис. 5). В области высоких молекулярных масс наблюдается значительное отклонение от линейности, значение g-фактора становится меньше единицы и снижается с ростом молекулярной массы. Это свидетельствует

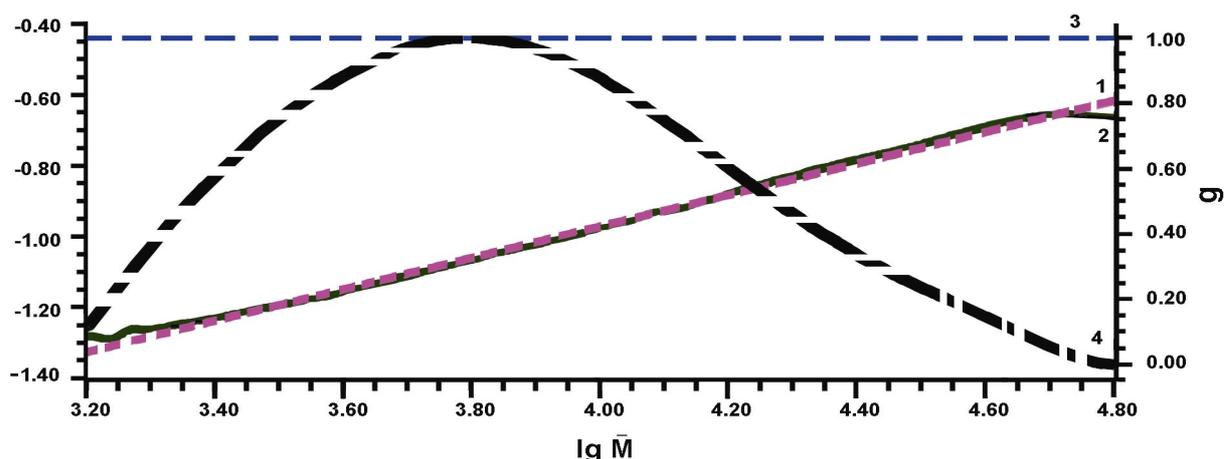


Рис. 4. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы \bar{M} (расчетная – 1 и экспериментальная – 2), зависимость фактора ветвленности – g (3) от логарифма молекулярной массы и кривая ММР полипиперилена (4), полученного при температуре 25°C и конверсии мономера 24,4 % мас.

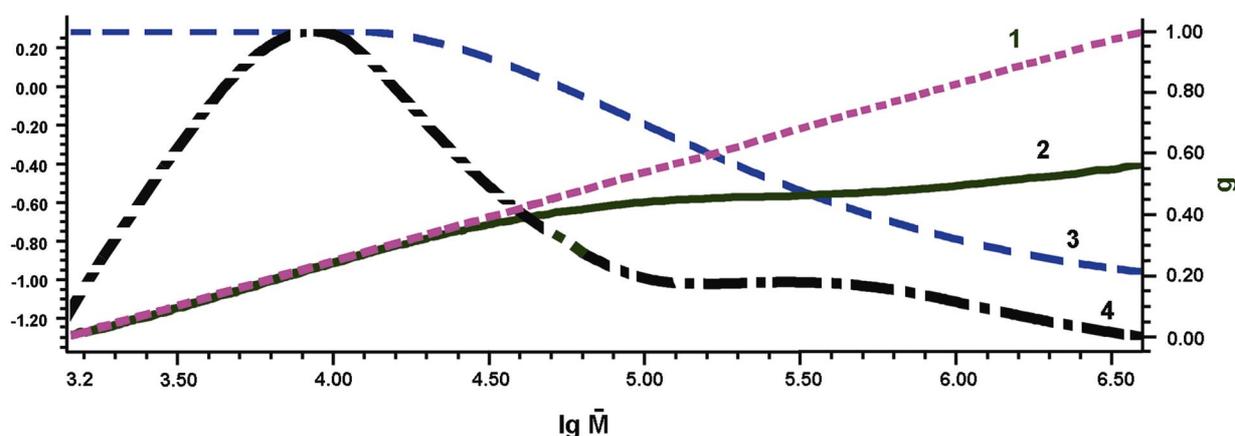


Рис. 5. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы \bar{M} (расчетная – 1 и экспериментальная – 2), зависимость фактора ветвленности – g (3) от логарифма молекулярной массы и кривая ММР полипиперилена (4), полученного при температуре 25°C и конверсии мономера 53,1% мас.

ет о разветвленности высокомолекулярной фракции, при этом по изменению фактора ветвленности можно сделать вывод, что степень разветвленности увеличивается с ростом молекулярной массы полимера [6].

При изменении температуры процесса полимеризации зависимость молекулярных параметров от конверсии мономера принципиально не изменяется. При всех исследованных температурах полимеризации наблюдаются значения конверсий мономера, при которых происходит значительное повышение M_w и полидисперсности образующегося полимера и образование ГФ в полимере. Однако, с понижением температуры полимеризации, вышеуказанные процессы начинают происходить при более низкой конверсии мономера. Так, при температуре полимери-

зации 60°C скачок повышения полидисперсности, соответствующий появлению высокомолекулярной фракции в полимере, происходит при конверсии мономера 62,1% мас., при 25°C – 43,9% мас., при $(-20)^{\circ}\text{C}$ – 38,8% мас. и при $(-70)^{\circ}\text{C}$ – 30,0% мас. (табл.1).

Соответственно уменьшается и конверсия мономера при которой высокомолекулярная разветвленная фракция превращается в ГФ. Так, при температуре полимеризации 60°C нерастворимая ГФ не образуется во всем исследованном интервале конверсий мономера, при 25°C образование ГФ в полимере начинается при конверсии мономера 60,2% мас., при $(-20)^{\circ}\text{C}$ – 45,8% мас. и при $(-70)^{\circ}\text{C}$ – 34,1% мас.

Таким образом, чем ниже температура полимеризации, тем при более низких концентрациях полимера в реакционной массе про-

исходит образование разветвленной, а затем и сшитой гель-фракции. По-видимому, снижение температуры полимеризации повышает вероятность передачи цепи на полимер. Это приводит сначала к появлению разветвленных макромолекул в полипиперилена и высокомолекулярной составляющей на кривой ММР. При более глубоких конверсиях мономера происходит сшивание наиболее высокомолекулярных макромолекул с образованием ГФ.

С практической точки зрения, изменение температуры полимеризации является удобным приемом регулирования молекулярных параметров образующегося полипиперилена, которые во многом определяют потребительские свойства получаемого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gandhi V.G., Deshpande A.B., Kapur S.L.* Cyclopolymerization of Isoprene by VCl_4 - $AlEt_2Br$ Catalyst System//*J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1974. v.12.
2. *Schmidt A., Kolb G.* Tieftemperaturpolymerisation des Cyclopentadiens mit BF_3 -katalysatoren//*Makromol. Chem.* 1969. v.130.
3. *Mondal M.A.S., Young R.N.* The cationic polymerization of cis,cis cycloocta-1.3-diene//*Europ. Polym. J.* 1971. v.7.
4. *Егоричева С.А., Розенцвет В.А., Пантух Б.И. и др.* Катионная олигомеризация пиперилена, катализируемая четыреххлористым титаном// *Производство СК, шин и РТИ.* 1985. №11.
5. *Розенцвет В.А., Егоричева С.А., Матвеева Ж.А. и др.* Особенности катионной олигомеризации пиперилена в среде олигопипериленового каучука// *Промышленность СК, шин и РТИ.* 1987. №4.
6. *Zimm B.H., Kilb R.W.* Dynamics of Branched Polymer Molecules in Dilute Solution//*J. Polym. Sci.* 1959. v. 37.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CATIONIC POLYMERIZATION OF PIPERYLENE INITIATED BY $TiCl_4$ - TRICHLOROACETIC ACID CATALYTIC SYSTEM

© 2006 V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov, N.A. Korovina

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

The effect of temperature on the cationic polymerization of piperylene in the presence of $TiCl_4$ - trichloroacetic acid catalytic system within the temperature range of (-70) - 60°C was studied. The initial polymerization rate of piperylene slows down with the temperature increase, however, prolonged monomer conversions lead to the increase of the polymer yields along with the temperature rise, which is determined by the changes of kinetic curves of the polymerization process. The molecular weights of polypiperylene produced increase as a results of temperature decrease.