

УДК 541(64+127)

Синтез полімерів

Інтенсифікація процесу олігомеризації ізопрену під дією пероксиду водню. Використання сумішей розчинників і заміна спиртів як розчинників

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, В.П. Валовий

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Наведено результати дослідження кінетики олігомеризації ізопрену під дією пероксиду водню в сумішах розчинників і в розчинниках – відходах виробництва етилового спирту. В усіх випадках встановлено прискорення олігомеризації. Обговорено можливі механізми ініціювання, які приводять до прискорення процесу.

Ключові слова: ізопрен, пероксид водню, олігомеризація, розчинники, активатори.

Вступ.

Полімеризація дієнів з метою отримання низькомолекулярних рідких каучуків з кінцевими гідроксильними групами звичайно проводиться під дією пероксиду водню (ПВ) у розчинах нижчих аліфатичних спиртів [1], найчастіше ізопропілового спирту (ІПС). Незважаючи на те, що промислові установки працюють у кількох країнах світу, хімічні основи процесу залишаються недостатньо вивченими. Це стосується і технологічних основ процесу, а саме оптимального режиму полімеризації та складу полімеризаційної системи. Раніше нами описано збільшення виходу олігомеру і прискорення процесу полімеризації ізопрену за наявності хлоралю та хлорвмісних спиртів [2] і сумішей ініціаторів [3]. У цій роботі ми показали, що ці ж цілі можуть

бути досягнуті за рахунок використання змішаних розчинників або заміни спиртів іншими розчинниками.

Експериментальна частина.

Підготовка реагентів і умови проведення полімеризації детально описані в [4]. Як розчинники замість спиртів у роботі використані відходи виробництва етилового спирту – ефіро-альдегідна або головна фракція (ЕАФ) і сивушне масло (СМ).

Фракція ефіро-альдегідна (головна) етилового спирту [5] – водно-спиртова рідина, є побічним продуктом виробництва етилового спирту з виходом 2–6 % від умовного спирту-сирцю. Об'ємна частка етилового спирту не менше 92 %, містить домішки не більше: альдегідів (35,0), естерів у перерахунку на оцтовоетиловий

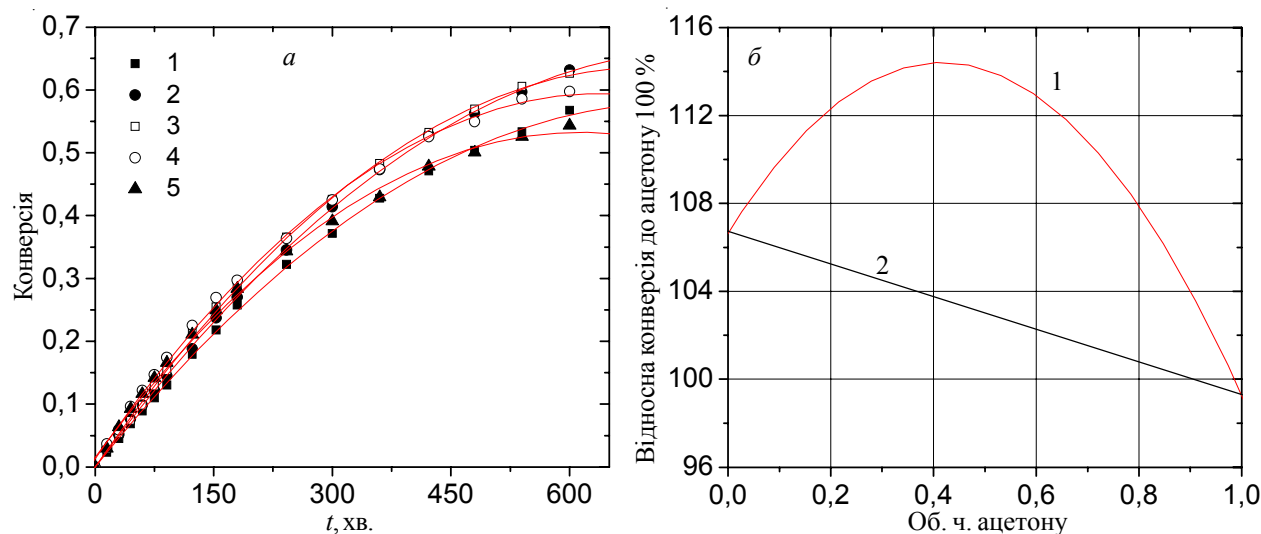


Рис. 1. Полімеризація ізопрену в сумішах ацетону та ІПС: (а) залежність конверсія – час. Об'ємна частка ацетону в суміші розчинників: 0 (1); 10 (2); 25 (3); 50 (4) та 100 (5). (б) відносна конверсія в сумішах ІПС–ацетон: 1 – експериментальна крива; 2 – лінія адитивності. Концентрація ізопрену – 4,00; ПВ – 1,68 моль/л

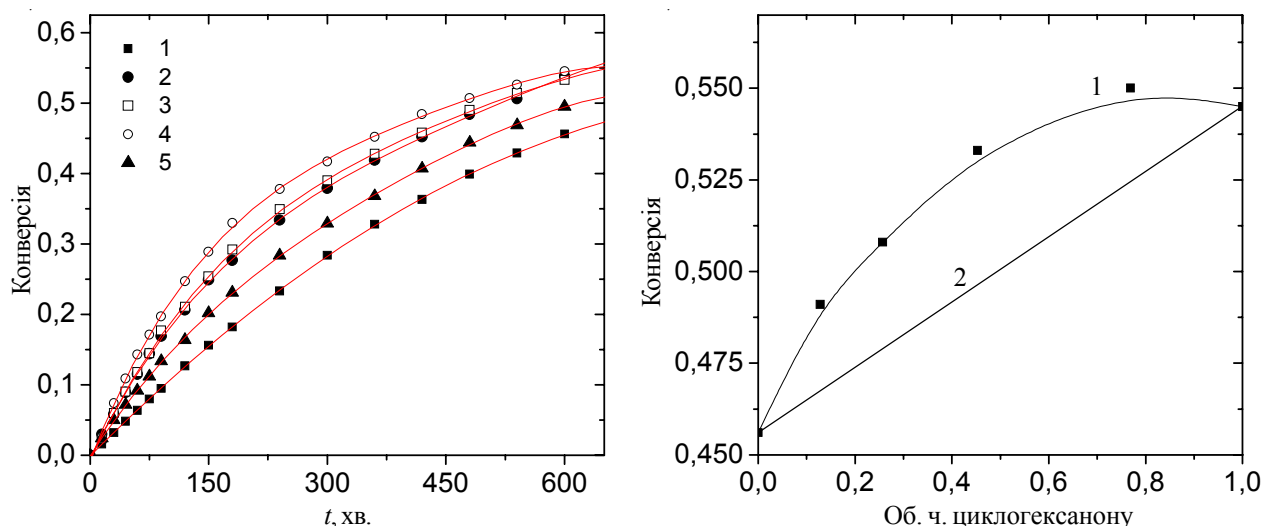


Рис. 2. Полімеризація ізопрену в сумішах циклогексанону та ППС: (а) залежність конверсія – час. Об'ємна частка циклогексанону в суміші розчинників: 0 (1); 0,125 (2); 0,25 (3); 0,50 (4) та 1,00 (5). (б) відносна конверсія в сумішах ППС–циклогексанон: 1 – експериментальна крива; 2 – лінія адитивності. Концентрація ізопрену – 4,00; ПВ – 1,68 моль/л

(60,0), кислот у перерахунку на оцтову (2,0), сивушно-го масла (2,5 г/л).

Сивушне масло [5] – побічний продукт спиртового бродіння, міститься як домішка в неректифікованому етиловому спирті (спирті-сирцю), який отримується бродінням і виділяється з нього в процесі ректифікації в кількості 0,3–0,4 %. Густина 0,83–0,84 г/см³ (за $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Головна складова частина – одноатомні насичені спирти C_3 – C_9 : етиловий (5–12), *n*-пропіловий (7–15), ізобутиловий (10–20), ізоаміловий (50–60), вода (5–10 % об.), у незначних кількостях вищі спирти, а також аліфатичні альдегіди, жирні кислоти і фурфурол.

Бензойну кислоту (ГОСТ 6413-77) використовували у вигляді порошку.

Результати дослідження та їх обговорення.

Полімеризація в сумішах ізопропілового спирту з кетонами.

Ацетон. Кінетичні криві полімеризації ізопрену в сумішах ППС і ацетону наведені на рис. 1.

З кінетичних даних випливає, що ацетон як розчинник дещо менш активний, ніж ППС. Полімеризація в сумішах ацетон–ППС виявила (рис. 1), що на відміну від сумішей спиртів, де синергізм виходу олігомеру виражений помірно, в сумішах ППС – ацетон ця залежність має більш виражений характер. Перевищення виходу над адитивним значенням в точці максимуму, що

відповідає приблизно 40 % об. ацетону в змішаному розчиннику, становить близько 10 %, а в порівнянні з чистим ацетоном – 15 %. Цей ефект слід вважати істотним, враховуючи простоту застосованого способу.

Циклогексанон. Відповідні дані для циклогексанона наведені на рис. 2.

Кінетичні характеристики полімеризації ізопрену в суміші ППС і циклогексанону наведені в таблиці.

У сумішах ППС – циклогексанон також спостерігається явно виражений синергізм виходу: в точці максимуму за вмісту 80 % об. циклогексанону вихід зростає майже на 27 % у порівнянні з чистим ППС. Початкова швидкість також зростає майже у 2 рази.

Використання відходів виробництва етилового спирту.

Етиловий спирт використовується як розчинник для полімеризації дієнів під дією ПВ. При виробництві етилового спирту утворюються дві значні фракції відходів – ефіро-альдегідна або головна фракція (ЕАФ) і сивушне масло (СМ).

Наші дослідження показали, що ці відходи спиртового виробництва – більш ефективні розчинники в процесі полімеризації дієнів, ніж чистий етиловий спирт або ППС.

Полімеризація в головній (ефіро-альдегідній) фракції (ЕАФ) [6]. Полімеризація ізопрену в ЕАФ і її

Таблиця. Полімеризація ізопрену в суміші ППС і циклогексанону

Об'ємна частка циклогексанону	Конверсія за 10 год.	Початкова швидкість ($V_0 \cdot 10^5$), л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0,430	8,89
0,125	0,495	13,80
0,250	0,508	14,70
0,454	0,545	16,70
1,000	0,533	20,10

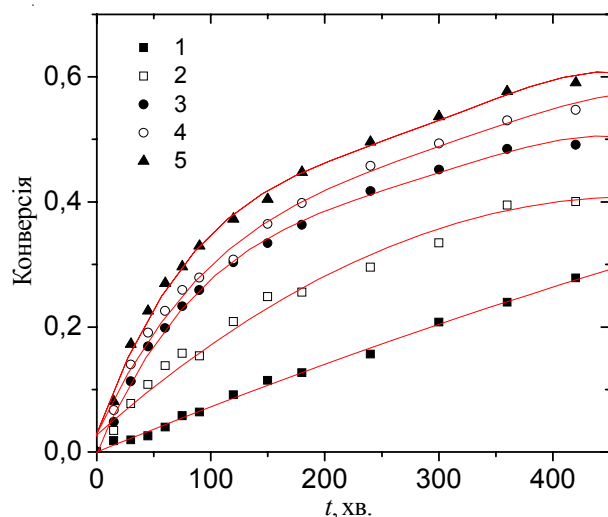


Рис. 3. Полімеризація в ефіро-альдегідній фракції та її сумішах з ППС. Концентрація ізопрену – 4,16; ПВ – 0,70 моль/л. Об'ємна частка ЕАФ у суміші розчинників: 0 (1); 0,246 (2); 0,500 (3); 0,754 (4) та 1,000 (5)

сумішах з ППС показана на рис. 3.

З рисунка видно, що швидкість полімеризації в сумішах ППС і ЕАФ значно зростає за рівного вмісту обох компонентів розчинника, через 6 год. вихід у змішаному розчиннику зростає вдвічі. Це дає змогу значно підвищити продуктивність або істотно скоротити час полімеризації.

Полімеризація в сивушному маслі [7]. Полімеризація ізопрену в сивушному маслі та його сумішах з ППС показана на рис. 4, з якого видно, що швидкість полімеризації в змішаному розчиннику ППС–сивушне масло значно зростає у порівнянні з чистим ППС. Вихід у змішаному розчиннику (крива 3) через 10 год. на 24 % вищий, ніж у чистому ППС, а в самому сивушному маслі становить 147 % у порівнянні з чистим ППС.

Бензойна кислота використана як активатор процесу генерування вільних радикалів. Полімеризація ізопрену з добавкою бензойної кислоти в ППС показана на рис. 5. З рисунка видно, що добавка вже 0,003 моля бензойної кислоти на моль ПВ збільшує вихід олігомеру на 22 % мас. Причина такої високої ефективності добавки бензойної кислоти в літературі не описана.

Висока здатність ПВ до утворення водневих зв'язків як з акцепторами, так і з донорами електронів дає змогу використовувати широкий ряд речовин для її активації як ініціатор радикальної полімеризації. В роботі використані три способи інтенсифікації процесу полімеризації: сумішами розчинників, природою розчинника, використанням активатора генерування ініціувальних радикалів.

Вибір розчинника є простим і ефективним прийомом збільшення виходу олігодієнів. Раніше [8] було показано, що деякі розчинники (бензиловий, циклогексилоний, аліловий спирти і циклогексанон) приводять

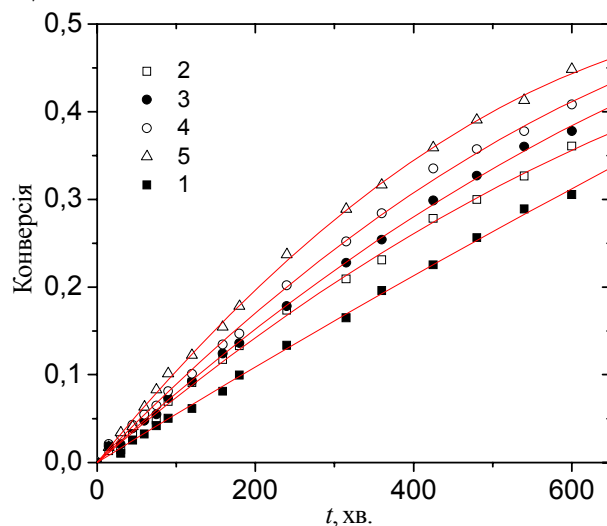


Рис. 4. Полімеризація в сивушному маслі та його сумішах з ППС. Концентрація ізопрену – 4,16 ; ПВ – 0,70 моль/л. Об'ємна частка сивушного масла в суміші розчинників: 0 (1); 0,239 (2); 0,513 (3); 0,756 (4) та 1,000 (5)

до більш високих виходів олігомерів, ніж використання найбільш ефективного з аліфатичних *n*-бутилового спирту. За рядом фізико-хімічних показників (висока температура кипіння, зміна функціональності за гідроксильними групами, наявність значної кількості інших груп) вони технологічно незручні, що не виключає їх використання при відповідному опрацюванні технології. Але зручнішими виявилися інші способи використання розчинника.

Простий метод інтенсифікації полімеризації дієнів під дією ПВ – використання сумішей розчинників. Так, суміш ППС з ацетоном дає чітко виражений синергізм

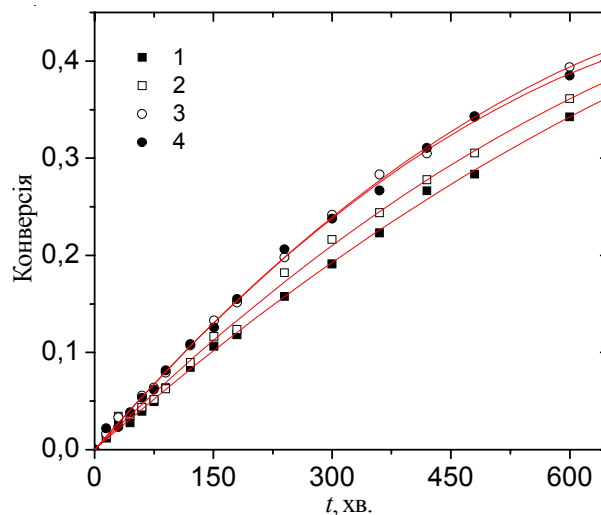
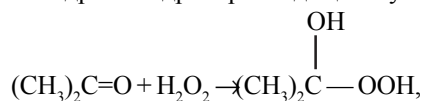
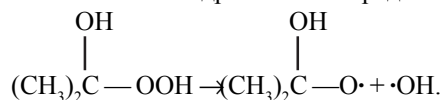


Рис. 5. Полімеризація ізопрену з добавкою бензойної кислоти в ППС. Концентрація: ізопрену – 4,16; ПВ – 1,00 моль/л. Добавка бензойної кислоти: 0 – 1; 20 ($1,638 \cdot 10^{-4}$) – 2; 41 ($3,357 \cdot 10^{-4}$) – 3; 115 ($9,417 \cdot 10^{-4}$) мг(моль/моль ПВ) – 4

по виходу з максимумом за об'ємного співвідношення ІПС:ацетон, рівного 60:40. Відомо [9], що ацетон утворює з ПВ гідроксигідропероксид ацетону:



який далі розкладається по пероксидному зв'язку з утворенням оксильного і гідроксильного радикалів:



Гідроксильний радикал ініціює полімеризацію, а оксильний радикал атакує найслабший зв'язок у системі – пероксидну групу в ПВ. Таким чином відбувається активація ПВ і прискорюється полімеризація. Втім, можливі й інші шляхи прискорення полімеризації, враховуючи складний механізм взаємодії ацетону з ПВ [10], наприклад, ймовірність більш сприятливої орієнтації полярних груп.

Ефект прискорення ще більше виражений в суміші ІПС з циклогексаном: вихід олігомеру зростає майже на 27 % за об'ємного співвідношення ІПС:циклогексанон, рівного 20:80. Хоча зростання виходу значне, використання циклогексанону складне внаслідок його високої температури кипіння (155,6 °С), що утруднює виділення олігомеру. Слід відзначити, що при використанні циклогексанону в олігомери входять і карбоксильні групи [11].

Використання ЕАФ і сивушного масла – відходів виробництва етилового спирту значно підвищило вихід олігоізопрену. Пробне отвердження показало, що властивості ПУ на основі цих олігомерів практично не відрізняються від властивостей олігомерів, отриманих в етиловому спирті. Вартість цих розчинників значно нижча, ніж спирту-ректифікату. До того ж, вони є відходами, і їх утилізація покращує екологічну ситуацію.

Ефективність вказаних розчинників пояснюється наявністю в їх складі домішок, які активують дію ПВ. У патентній літературі [12] описано позитивний вплив домішок різної хімічної природи, в першу чергу альдегідів. Як ЕАФ, так і сивушне масло містять домішки альдегідів, а також кислот, які також можуть активувати процес полімеризації під дією ПВ. Перевагою цих розчинників є й те, що вони не потребують спеціальної підготовки. ЕАФ треба вважати більш технологічною, ніж сивушне масло, за рахунок нижчої температури

кипіння – вона є передгоном ректифікації етилового спирту, а сивушне масло – фракцією після відгонки етанолу.

Іншим ефективним активатором є бензойна кислота. Активація полімеризації дієнів неорганічними і органічними кислотами також описана в [13], де використовують значні кількості кислот, що приводить до утворення надкислот з пониженою, порівняно з ПВ, енергією пероксидного зв'язку. В нашому випадку добавки бензойної кислоти становлять на порядки менші кількості. Це допускає інший механізм дії бензойної кислоти. Відомо [14], що бензойна кислота стабілізує розчини ПВ, селективно вловлюючи гідроксильні радикали, які запускають ланцюговий механізм розпаду ПВ. Можливо, в нашому випадку вона вловлює ті гідроксильні радикали, які в незначних кількостях утворюються при гомолітичному розпаді самого ПВ під впливом мікродомішок або поверхні реактора. Тоді можна припустити, що молекули бензойної кислоти є пастками для вільних гідроксильних радикалів.

Висновки.

Висока активність ПВ у міжмолекулярних взаємодіях відкриває широкі можливості активування процесу полімеризації дієнів різними агентами, включаючи розчинник. Такі розчинники як ацетон і циклогексанон утворюють гідропероксиди *in situ* в полімеризаційній системі. Добавки цих розчинників у розчин ІПС помітно збільшують вихід олігомеру. Це відбувається за рахунок меншої міцності зв'язку в гідропероксидах на основі кетонів.

Використання відходів виробництва етилового спирту – ефіро-альдегідної (головної) фракції та сивушного масла значно підвищує вихід олігомеру. Ці фракції містять домішки оцтового альдегіду та інших органічних активаторів, які прискорюють процес полімеризації. Головна фракція може бути рекомендована як розчинник для промислового процесу отримання олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами.

Бензойна кислота також активує процес полімеризації дієнів під дією ПВ. Вивчення механізму активації цією добавкою може привести до створення активаторів, ефективних у дуже малих кількостях.

Література

1. Grishchenko V.K., Boiko V.P. Liquid rubbers – relevance and prospects of production. *Khim. Prom. Ukraine*, 2004, No. 4: 11-16.
2. Boiko V.P., Grishchenko V.K., Polishchuk T.A., Dyakova A.M., Ermol'chuk L.V. Intensification of isoprene polymerization process by hydrogen peroxide. The use of chlorine-containing compounds. *Polym. J.*, 2006, **28**, No. 4: 292-295.
3. Boiko V.P., Grishchenko V.K., Polishchuk T.A., Dyakova A.M., Ermol'chuk L.V. Intensification of isoprene polymerization process by hydrogen peroxide. The use of initiator mixtures. *Polym. J.*, 2007, **29**, No. 1: 37-41.
4. Grishchenko V.K., Spirin Yu.L. Oligomerization of isoprene in organic solvents initiated by hydrogen peroxide and cumene hydroperoxide. *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, 1969, **11**, No. 5: 980-988.

5. *Yarovenko V.L., Ustinnikov B.A., Bogdanov Yu.P., Gromov S.I.* Guide to the production of ethanol. Raw materials, technology and technochemical control. M.: Legkaya promyshlennost', 1981: 336.
6. Pat. No. 113304 Ukraine. Polymerization system for oligomers with terminal hydroxyl groups. V.P. Boiko, V.K. Grishchenko, E.V. Lebedev. Publ. 25.01.2017. Bull. No. 2.
7. Pat. No. 103294 Ukraine. Polymerization system for oligomers with terminal hydroxyl groups. V.P. Boiko, V.K. Grishchenko, E.V. Lebedev. Publ. 10.12.2015, Bull. No. 23.
8. *Boiko V.P., Grishchenko V.K., Makitra R.G., Midyana G.G., Pal'chikova E.Ya.* The correlation dependence of initial rate of isoprene polymerization initiated by hydrogen peroxide from the type of solvent. *Polym. J.*, 2013, **35**, No. 1: 83-87.
9. *Hawkins E. J. E.* Organic peroxides, their preparation and reactions. M.-L.: Khimiya, 1964: 536.
10. *Svistova E.I., Dmitrieva T.S., Boiko V.P., Grishchenko V.K., Valuev V.I.* Polymerization of isoprene, initiated by hydrogen peroxide in labeled solvents. *Ukr. Khim. J.*, 1989, **55**, No. 7: 763-767.
11. *Gudzenko N.V., Lebedev E.V., Grishchenko V.K., Boiko V.P.* Polymerization of isoprene initiated by cyclohexanone peroxides and hydroperoxides. *Voprosy khim. and khim. technol*, 2002, No. 5: 71-73.
12. Appl. 52-22796 Japan. The process for producing conjugated diene polymers. N. Inomata, S. Mitisima, K. Kasahara. Publ. 20.06.77; *RJKhim*, 1978, 16C326П.
13. Appl. 61-12707 Japan. Preparation of hydroxyl liquid diene polymers. H. Savada. Publ. 21.01.86; *RJKhim*, 1986, 24C587П.
14. *Kazarnovsky I.A.* About hydrogen peroxide spontaneous decay mechanism in aqueous solutions. *Dokl. AN SSSR*, 1975, **221**, No. 2: 353-356.

Надійшла до редакції 18 січня 2017р.

Интенсификация полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода. Использование смесей растворителей и замена спиртов как растворителей

В.П. Бойко, В.К. Грищенко, В.П. Валовой

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харківське шосе, Киев, 02160, Украина

Приведены результаты исследования кинетики олигомеризации изопрена под действием пероксида водорода в смесях растворителей и в растворителях - отходах производства этилового спирта. Во всех случаях установлено ускорение олигомеризации. Обсуждены возможные механизмы инициирования, которые приводят к ускорению процесса.

Ключевые слова: изопрен, пероксид водорода, олигомеризация, растворители, активаторы.

Intensification of hydrogen-peroxide-initiated polymerization of isoprene. The use of mixtures of solvents and replacement of alcohols as solvents

V.P. Boiko, V.K. Grishchenko, V.P. Valovyy

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The results of kinetic studies of the isoprene oligomerization under the action of hydrogen peroxide (HP) in the presence of solvent mixtures and in solvents – wastes of ethyl alcohol production have been present. The isoprene polymerization in the mixtures of isopropyl alcohols (IPA) and ketones showed synergism in rates and oligomer yields. The maximum excess over additive yield amounts to 10 % at IPA-acetone composition 60:40 vol. %, and to 27 % at IPA-cyclohexanone-composition 20:80 vol. % against pure IPA. The rate of polymerization in the latter mixture increases by twice what permits to approach a yield in a pure IPA during a quarter shorter time at cyclohexanone content 25 vol. %. The appreciable effects were approached in the systems where IPA was completely changed with waste products of ethyl alcohol production – ether-aldehyde (top) fraction and fusel oil. In the former solvent a yield growth consists nearly two times through 6 h., in the latter does 47 %. The ether-aldehyde (top) fraction can be recommended for the industrial use in process of isoprene polymerization. The possible activation mechanisms of described substances were discussed. In the mixtures IPA-ketenes acceleration is explained by forming hydroxyhydroperoxydes at a reaction with HP. Ether-aldehyde fraction and fusel oil consist of aldehyde admixtures that activate HP decomposition. Benzoic acid seemed to be a perspective activator at very low molar proportions, about thousands relative to hydrogen peroxide. The investigation of its action mechanism opens the possibility of creation a new high-activity agents for intensification of diene polymerization under the action of HP.

Key words: isoprene, hydrogen peroxide, oligomerization, solvents, activators.