

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Т. П. ВИШНЯКОВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

В последнее время проведен ряд исследований по получению и изучению молекулярных соединений фтористого бора с фосфорными кислотами, являющихся активными катализаторами полимеризации и алкилирования низкомолекулярных алкенов (¹). Среди известных катализаторов полимеризации эти катализаторы — наиболее активные: будучи нанесены на активированный уголь, они вызывают полимеризацию этена, пропена и *n*-бутенов в газовой фазе уже при атмосферном давлении и 100°, в то время как с другими катализаторами в этих условиях полимеризация не происходит.

Благодаря высокой каталитической активности молекулярных соединений фтористого бора с фосфорными кислотами можно было предполагать, что эти соединения вызовут полимеризацию некоторых трудно полимеризующихся ненасыщенных соединений, как, например, олеиновой кислоты.

Данных по полимеризации олеиновой кислоты под влиянием тепла и катализаторов очень немного. В 1922 г. была опубликована работа по полимеризации олеиновой кислоты под влиянием тихого электрического разряда (²), в результате чего были получены высоковязкие ненасыщенные полимеры. Имеются также сообщения о возможности полимеризации олеиновой кислоты в присутствии фтористого водорода (³). В литературе приводятся также данные по полимеризации олеиновой кислоты в присутствии хлористых соединений различных металлов (⁴). В 1935 г. была опубликована работа о действии атомарного водорода на олеиновую кислоту (⁵). В результате этого воздействия при абсолютном отсутствии кислорода были получены стеариновая кислота и вязкие ненасыщенные продукты полимеризации, строение которых не исследовалось. С 1937 по 1939 гг. появился ряд патентов, указывающих на полимеризацию олеиновой кислоты в присутствии фтористого водорода и бора (^{6, 7}).

В 1947 г. в лаборатории органической химии и химии нефти Московского нефтяного института была поставлена работа по полимеризации олеиновой кислоты и ее метилового эфира в присутствии молекулярных соединений фтористого бора с фосфорными кислотами. Целью работы являлось: 1) исследовать характер полимеризации и 2) по возможности изучить продукты полимеризации (¹²).

Для исследований применялась химически чистая олеиновая кислота, предварительно перегнанная в вакууме при 192—193°, 1—2 мм. Полученная таким образом олеиновая кислота имела следующие физико-химические константы: $d_4^{20} = 0,8871$, кислотное число 198,9 (теоретически 198,5), бромное число 60,1, $n_D^{25} = 1,4493$. Молекулярные со-

единения фтористого бора с фосфорными кислотами готовились по рецептуре, разработанной А. В. Топчиевым и Я. М. Паушкиным⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Олеиновая кислота вместе с определенным количеством катализатора помещалась в реакционный сосуд, снабженный мешалкой, приводимой в движение электромотором.

Для поддержания необходимой температуры реакции реакционный сосуд помещался в термостат. Улавливание летучих продуктов реакции производилось с помощью отводной трубки реакционного сосуда, которая соединялась с промывными склянками с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Для сравнения каталитической активности молекулярных соединений BF_3 с фосфорными кислотами с активностью других катализаторов были поставлены опыты по полимеризации олеиновой кислоты при 100° , продолжительности реакции 600 мин., с 5% катализатора к загруженной кислоте.

Опыты показали, что: 1) фосфорная кислота и эфират фтористого бора не вызывают полимеризации; 2) из числа молекулярных соединений BF_3 с фосфорными кислотами наиболее активным катализатором является соединение $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

Наименьшей активностью обладает соединение BF_3 с пиррофосфорной кислотой. На основании этих результатов нами был выбран катализатор BF_3 с ортофосфорной кислотой.

Процент полимеризации вычислялся на основании предварительных опытов, показавших, что во всех случаях молекулярный вес полимеризата не превышает молекулярного веса димера, и полимеризация идет по схеме полимеризации моноалкенов, т. е. в результате получаются димеры с одной ненасыщенной связью. Продолжительность реакции была принята 240 мин.

Реакция полимеризации олеиновой кислоты исследовалась при изменении температуры в интервале от 20 до 100° . При более высоких температурах реакция не исследовалась из-за малой устойчивости катализатора при температурах выше 100° .

В опытах, проводившихся при температуре 20° , количество катализатора по отношению к загруженной кислоте менялось от 1 до 28%. Максимальная величина полимеризации в опытах при температуре 20° равна 71,79% при 28% катализатора.

Опыты при температуре 60° и изменении количества катализатора от 1,5 до 24% дали изменение бромного числа от 56,93 до 34,85 и изменение молекулярного веса, соответственно, от 308 до 529. В опытах с количеством катализатора, равным 24%, наблюдалось снижение кислотных чисел, указывающее на вовлечение в реакцию карбоксильной группы. Следует отметить, что при повышении количества катализатора выше 15% на исходное сырье не наблюдается заметного изменения значений бромных чисел и молекулярных весов.

Полимеризация олеиновой кислоты при 100° идет глубже. При изменении количества катализатора от 3 до 20% бромные числа изменяются от 42,15 до 29,63 и молекулярные веса, соответственно, от 430 до 545.

В табл. 1 представлены некоторые результаты наших исследований (продолжительность реакции во всех опытах 240 мин.).

В полимеризатах было обнаружено образование стеариновой кислоты.

Как видно из табл. 1, характер зависимости бромного числа полимеризата от количества катализатора и температуры реакции один и тот же, независимо от температуры реакции. В начале реакции при незначительном повышении количества катализатора наблюдается заметное падение значений бромных чисел и повышение молекулярных весов. При дальнейшем увеличении количества катализатора (выше 15%) в опытах при 20 и 60° наблюдается незначительное снижение зна-

чений бромных чисел. В опытах при температуре 100° с увеличением количества катализатора (выше 15%) значения бромных чисел уменьшаются быстрее, чем соответственно повышаются молекулярные веса

Таблица 1

Т-ра реакции в °С	% катализатора	Полимеризат					% полимеризации			
		d_4^{20}	бромн. число	мол. вес	кислотн. число	вязкость η_{sp}	n_D^{26}	вычисл. по бромн. числу	вычисл. по мол. весу	средн. знач.
20	3	0,8924	58,08	290	201,1	24,61	1,4494	5,7	2,7	4,2
	10	0,9063	51,43	360	201,0	28,51	1,4502	28,1	27,5	27,8
	20	0,9174	41,42	455	199,9	39,31	1,4518	61,7	61,3	61,5
60	1,5	0,9092	56,93	308	199,2	24,9	1,4496	9,7	9,2	9,4
	10	0,9214	46,64	420	201,2	32,34	1,4511	44,1	48,9	46,5
	20	0,9313	35,54	505	198,9	45,15	1,4533	81,4	79,0	80,2
	24	0,9337	34,85	529	168,6	47,97	1,4539	84,3	87,5	85,9
100	3	0,8994	42,15	430	168,2	38,34	1,4519	58,5	52,4	55,6
	10	0,9298	35,06	518	168,3	47,15	1,4541	83,3	84,1	83,7
	20	0,9344	29,63	545	141,2	56,68	1,4549	101,0	93,2	97,1

полимеризатов. Это несоответствие свидетельствует о наличии при этой температуре, кроме полимеризации, еще других реакций (образование стеариновой кислоты).

Таблица 2

Т-ра реакции в °С	% катализатора	Полимеризат					№ полимеризации		
		d_4^{20}	бромн. число	мол. вес	вязкость η_{sp}	n_D^{26}	вычисл. по бромн. числу	вычисл. по мол. весу	средн. знач.
60	5	0,8893	51,18	323	10,4	1,4426	10,7	9,1	9,9
	10	0,8961	46,24	371	14,6	1,4457	29,2	25,4	27,3
	20	0,9092	40,64	448	20,1	1,4488	50,0	51,3	50,6
100	5	0,9020	44,83	345	15,6	1,4465	34,3	30,1	32,2
	10	0,9091	41,46	434	19,1	1,4484	47,0	46,6	46,8
	20	0,9174	36,71	487	23,1	1,4502	64,4	64,6	64,5

Получающиеся в результате реакции продукты полимеризации имели ненасыщенный характер, а молекулярный вес их при всех выбранных условиях не превышал веса димера.

Для того чтобы выяснить влияние водорода карбоксильной группы на полимеризацию олеиновой кислоты, были поставлены опыты по полимеризации метилового эфира олеиновой кислоты при тех же условиях, что и для самой кислоты.

Метилолеат получался по методике, описанной в литературе, состоящей в этерификации олеиновой кислоты абсолютным метиловым спиртом в присутствии H_2SO_4 (11). Полученный эфир имел следующие физико-химические константы: $d_4^{20} = 0,878$; бромное число 54,1; число омыления 191.

Полимеризация проводилась в том же аппарате. Неспособный полимеризоваться метилолеат отделялся благодаря его способности растворяться в абсолютном CH_3OH , в то время как полимеры метилолеата не растворяются.

При сравнении каталитической активности различных катализаторов на реакцию полимеризации метилолеата оказалось, что в сравнимых условиях (при температуре 100° , продолжительности реакции 600 мин. и количестве катализатора 5%) наиболее активным соединением является молекулярное соединение BF_3 с ортофосфорной кислотой. Изучение влияния температуры реакции на процент полимеризации метилолеата показало, что при температуре 20° реакция не идет, при температуре 60° реакция идет уже с заметной скоростью и лучше всего реакция протекает при 100° (см. табл. 2) (продолжительность реакции во всех опытах 240 мин.).

В результате полимеризации метилолеата в присутствии молекулярного соединения BF_3 с ортофосфорной кислотой наблюдалось образование только димера метилолеата. Это заключение основывается на том факте, что молекулярные веса получающихся полимеризатов не превышали молекулярного веса димера.

Поступило
2 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Тр. Московск. нефт. ин-та им. Губкина, **6**, 35 (1947). ² E. Eichwald, Zs. angew. Chem., **74**, 505 (1922). ³ K. Fredenhagen, Zs. phys. Chem., **A**, **164**, 490 (1933). ⁴ B. Chowdhury, A. Chakrabarty and R. Mazumber, Journ. Indian Chem. Soc., **12**, 446 (1935). ⁵ H. Krolpelin u. E. Vogel, Ber., **68**, B, 684 (1935). ⁶ Герм. пат. 463 890, 1936. ⁷ Ам. пат. 2165530, 1939. ⁸ Я. М. Паушкин и А. В. Топчиев, ДАН, **63**, № 6 (1948). ⁹ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Усп. хим., **16**, № 6, 667 (1947). ¹⁰ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Нефт. хоз., № 6, 59 (1947). ¹¹ C. Laurent, An. ch., (2), **65**, 299. ¹² А. В. Топчиев и Т. П. Вишнякова, ДАН, **71**, № 4 (1950).