

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН и Т. Э. ЛИПАТОВА

## О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

Полимеризация изобутилена в диизобутилен была открыта в 1873 г. А. М. Бутлеровым <sup>(1)</sup>, который таким образом заложил основу современного производства синтетического жидкого топлива, так как диизобутилен гидрированием превращается в изооктан. Впоследствии С. В. Лебедев <sup>(2)</sup> получил и исследовал три-, пента- и другие ступенчатые полимеры изобутилена.

Цепная полимеризация изобутилена с образованием высокомолекулярных соединений, с молекулярным весом в несколько десятков и сотен тысяч, была изучена за последние 9—11 лет <sup>(3-5)</sup>. Со времени открытия этой реакции установлены следующие основные закономерности процесса:

1) Молекулярный вес полиизобутилена линейно увеличивается с понижением температуры реакции от  $-20$  до  $-100^{\circ}$ .

2) Примеси других олефинов к изобутилену снижают молекулярный вес настолько сильно, что полимеры с молекулярным весом более 10 000 можно получить только с очень чистым изобутиленом.

3) Многие вещества, такие как хлористый водород, обычно прототирующие низкомолекулярную полимеризацию, снижают молекулярный вес полиизобутилена.

4) Катализаторами реакции являются фтористый бор и хлористый алюминий, которые могут быть взяты в количестве около 0,1%.

Полимеризация изобутилена проводилась следующим образом. В реактор, охлаждаемый до  $-80 \pm 2^{\circ}$ , конденсировалось 10 л изобутилена, затем включалась мешалка и постепенно добавлялось 3 г катализатора или в течение 3 мин. пропускалась струя фтористого бора. Реакция проводилась без растворителя или в присутствии 50 мл растворителя — толуола или *n*-гептана с 0,45 моля изобутилена. В отсутствие растворителя при добавлении катализатора наблюдались значительные температурные скачки выше  $0^{\circ}$ . После реакции полимеры в растворе толуола или гептана промывались водой, сушились и растворитель отгонялся при  $150^{\circ}$ , а затем в вакууме 5 мм рт. ст. до  $100^{\circ}$ .

Во всех случаях средний выход полимера составлял 60—70%, в отдельных случаях достигая 90% от теории. Потери составляли 10—30% за счет испарения изобутилена при реакции.

В результате реакции получалось 12—20 г полимеров, представляющих после очистки вязкие жидкости или полутвердые тягучие массы, имеющие насыщенный характер, а в некоторых случаях очень небольшое бромное число.

Основной характеристикой полученного полимера является его молекулярный вес, который определялся вискозиметрическим методом по формуле:

$$\eta = k_m M_c,$$

где  $\eta$  — удельная вязкость ( $\eta = \eta_r - 1$ ,  $\eta_r$  — относительная вязкость)  $c$  — концентрация в основных молях, которая бралась порядка 1—3 г на 100 мл растворителя;  $k_m$  — константа, взятая для растворов полиизобутилена в толуоле  $1,75 \cdot 10^{-4}$ .

Вязкость растворов измерялась вискозиметром Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм.

Необходимый для реакции изобутилен получался дегидратацией изобутилового спирта на окиси алюминия при  $350^\circ$  и имел следующий состав, определенный по Подбильяку:  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  87,81%,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  0,58%, выш. 4,15%,  $\text{CO}_2$  0,30%,  $\text{N}_2$  6,16%.

Ниже приводятся результаты опытов, в которых исследовалось влияние природы различных катализаторов на молекулярный вес полученных полимеров (см. табл. 1).

Наряду с такими известными катализаторами, как фтористый бор, хлористый алюминий и серная кислота, были исследованы молекулярные соединения фтористого бора, которые были изучены А. В. Топчиевым и Я. М. Паушкиным в реакциях низкомолекулярной полимеризации (6).

Таблица 1

Влияние различных катализаторов и растворителей на полимеризацию изобутилена при  $-80^\circ$

Катализатор	Молекулярный вес полиизобутилена*		
	без растворителя	в толуоле	в гептане
$\text{BF}_3$ . . . . .	8150	3860	3760
$\text{AlCl}_3$ . . . . .	4820	1270	5200
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	1910	2560	1340
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	1270	1010	3080
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3 \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	2920	850	3740
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	700	690	2660
$\text{HNO}_3 \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	—	Полимеризация не идет	—
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3$ . . . . .	—	То же	—

\* Каждый опыт повторялся 3—4 раза и брался средний молекулярный вес. Отдельные опыты при псевтении давали воспроизводимый молекулярный вес.

Если оценивать активность катализаторов по степени полимеризации, то из соединений фтористого бора наиболее активным оказывается непосредственно чистый  $\text{BF}_3$ ; другие катализаторы дают меньшую степень полимеризации. При полимеризации в отсутствие растворителя катализаторы по активности можно расположить в следующий ряд:

Катализаторы  $\text{BF}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3 > \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$   
 Степень полимеризации 146 52 34 23 12

Наоборот, при низкомолекулярной полимеризации по активности катализаторы располагаются, как было показано А. В. Топчиевым и Я. М. Паушкиным (7), иначе:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 > \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3 > \text{BF}_3 > (\text{R}_1)_7\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ,

где наиболее активным оказывается соединение  $\text{BF}_3$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а чистый  $\text{BF}_3$  менее активен.

Такое различие в действии катализаторов объясняется различным механизмом ступенчатой и цепной полимеризации изобутилена.

На степень полимеризации большое влияние оказывают не только взятый катализатор, но и растворитель, в котором проводится реакция. В одних случаях растворитель способствует снижению молекулярного веса, в других — его повышению. Большинство катализаторов дают полимеры большего молекулярного веса в насыщенном растворителе — гептане, чем толуоле.

Полученные результаты показывают, что наиболее подходящими и активными катализаторами для низкотемпературной полимеризации изобутилена являются фтористый бор и хлористый алюминий. Серная, а также серная и азотная кислоты, насыщенные  $\text{BF}_3$ , низкотемпературной полимеризации изобутилена не проводят.

Далее была исследована сополимеризация изобутилена с *n*-бутиленом (бутеном-2) и пропиленом при  $-80^\circ$ , со фтористым бором в гептане. Пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта, *n*-бутилен — дегидратацией нормального бутилового спирта с т. кип.  $99-101^\circ$ . Анализ олефинов по Подбильняку — пропилен:  $\text{C}_3\text{H}_6$  97,75%, высш. 2,25%; бутилен: *n*- $\text{C}_4\text{H}_8$  95,5%, *i*- $\text{C}_4\text{H}_8$  3%, высш. 1,5%.

Таблица 2

Сополимеризация изобутилена с *n*-бутиленом и пропиленом при  $-80^\circ$

№ опытов	Состав олефинов в %			Катализатор	Мол. вес полимеров	Уд. вес	Выход в %
	<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_8$	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$				
1	89,4	10,6	0	$\text{BF}_3$ . . . . .	5700	—	96
2	56,7	43,3	0	$\text{BF}_3$ . . . . .	5700	—	91
3	43,4	—	56,6	$\text{BF}_3$ . . . . .	1960	0,823	72
4	47,4	0	52,6	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ . . .	240	0,81	61
5	76	0	24	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ . . .	210	—	—
6	0	0	100	$\text{BF}_3$ и $\text{AlCl}_3$ . . .	Не полимеризуется		

Молекулярный вес сополимера № 4 был определен криоскопическим путем и измерена его вязкость, откуда найдена константа  $k_{\text{ин}}$ , равная  $2,34 \cdot 10^{-4}$ . Из полученных данных определен вискозиметрическим путем молекулярный вес сополимера опыта № 3.

Данные опытов №№ 1 и 2 показывают, что *n*-бутилен, добавленный к изобутилену в количестве до 50%, не снижает молекулярный вес сополимера сравнительно с полимером, полученным из одного изобутилена. Однако, по данным работы Томаса (<sup>3</sup>), добавка *n*-бутилена к изобутилену значительно снижает молекулярный вес полиизобутилена. Возможно, что это справедливо только для полимеров с очень большим молекулярным весом, так как в нашей работе снижение степени полимеризации не наблюдалось.

Пропилен не полимеризуется при низких температурах  $-70$ ,  $-80^\circ$  с помощью хлористого алюминия или фтористого бора в высокомолекулярные соединения, однако в смеси с равным количеством изобутилена пропилен может быть вовлечен в низкотемпературную полимеризацию, хотя при этом и снижается молекулярный вес полимера с 5700 до 1960.

Рентгенограммы, снятые с полимеров полиизобутилена и сополимеров изобутилена с *n*-бутиленом и пропиленом, синтезированных в наших опытах, показали, что они имеют аморфное строение.

Наши опыты позволили установить, что структура молекул полиизобутилена не изменяется в зависимости от условий опыта, как то:

применяемых катализаторов и растворителей, а меняется только длина цепочной молекулы. С этой целью по формуле Куна вычислялась длина  $b$  и поперечное сечение  $a$  цепочных молекул полиизобутилена.

Во всех случаях поперечные размеры цепочных молекул полиизобутилена оказались одного и того же порядка  $15-17 \cdot 10^{-8}$  см и, следовательно, структуры полимеров одинаковы.

Для молекулярных весов полимеров 4820 и 8150 длина молекулы  $b$ , вычисленная по формуле Куна, составляет соответственно 228 и  $342 \cdot 10^{-8}$  см. Этот расчет довольно хорошо согласуется с принятой структурой полиизобутилена и найденной степенью полимеризации  $n$ , исходя из молекулярного веса:  $n = M:56$ . Длина цепочной молекулы составляет  $b = 1,3 \cdot n \cdot 10^{-8}$  см, где 1,3 — приращение длины молекулы в гомологическом ряду на одну C—C связь.

Для указанных молекулярных весов и соответствующих им степеней полимеризации длина цепочной молекулы получается равной 220 и  $380 \cdot 10^{-8}$  см.

Поступило  
27 XI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Бутлеров и В. Горяинов, Lieb. Ann., 169, 147 (1873). <sup>2</sup> С. В. Лебедев и Е. П. Филоненко, ЖРХО, 57, 127 (1925). <sup>3</sup> R. Thomas, W. Sparks and F. Frölich, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 276 (1940). <sup>4</sup> Амер. пат. 2130507 (1938). <sup>5</sup> С. М. Вайнштейн и А. И. Динцес, Нефт. хоз., 6—7, 34 (1941). <sup>6</sup> А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, там же, 10, 36 (1947); Я. М. Паушкин и А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, ОХН, 7, 813 (1947). <sup>7</sup> А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Усп. хим., № 6 (1947).