

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА  
С ПРИМЕСЬЮ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА**

**B. I. Аносов, A. A. Коротков**

Вопросу изучения низкотемпературной сополимеризации изобутилена с добавками диеновых углеводородов посвящено сравнительно небольшое количество работ [1—6] при очень многочисленной патентной литературе. Вопрос о влиянии природы и концентрации диеновых углеводородов на реакцию сополимеризации с изобутиленом освещен недостаточно, хотя этот фактор имеет важное значение как с теоретической, так и с практической стороны. В настоящей работе описаны результаты исследования низкотемпературной сополимеризации изобутилена с диеновыми углеводородами в полярном и неполярном растворителях в присутствии трехфтористого бора, и на основании полученных данных высказаны некоторые соображения о характере этой реакции.

**Экспериментальная часть**

**Исходные продукты и методика проведения сополимеризации.** 1. Изобутилен, освобожденный от примесей спирта, альдегида и воды, имел концентрацию 97,5—98 объемн. %.

2. Хлористый этил, очищенный серной кислотой, промытый водой, осущененный последовательно хлористым кальцием и активной окисью алюминия, содержал: влаги 0,0002%, этилового спирта 0,001%.

3. Жидкий этилен с концентрацией 99,8—100 объемн. %.

4. Трехфтористый бор содержал примеси:  $\text{SO}_2$  0,03%;  $\text{SO}_3$  0,1%;  $\text{SiF}_4$  0,2%.

5. Дивинил получен из тетрабромидов дивинила [7] и имел концентрацию 98,5—99%.

6. Изопрен выделен из технического продукта ректификацией и выкипал в интервале 33,8—34,0°;  $d_4^{20}$  0,6803;  $n_D^{20}$  1,4216.

7. 2,3-Диметилбутадиен-1,3 получен дегидратацией пинакона уксусным ангидридом [8]. После очистки он выкипал в интервале 69,0—69,5°;  $d_4^{20}$  0,7264;  $n_D^{20}$  1,4374.

8. Хлоропрен перегонялся в интервале 59,0—59,5°;  $d_4^{20}$  0,9548;  $n_D^{20}$  1,4580.

9. Фторопрен, т. кип. 11,5—12,0°.

Опыты по сополимеризации изобутилена с диеновыми углеводородами проводили по методике, описанной в ранее опубликованном сообщении [9]. Раствор изобутилена, сокатализатора (изобутиловый спирт) и диенового углеводорода в жидком этилене или в смеси его с хлористым этилом и раствор трехфтористого бора в этилене одновременно сливался в стеклянный стакан, погруженный в сосуд Дьюара с этиленом. После смешения растворов концентрация суммы мономеров составляла 1,0 моль/л, трехфтористого бора — 0,03 моль/л и сокатализатора<sup>1</sup> — 0,004 моль/л.

<sup>1</sup> При сополимеризации в растворе смеси этилена и хлористого этила сокатализатор не применяли.

Через 60 сек. после начала сополимеризации реакцию прекращали давлением в реакционную массу 50 мл 1%-ного раствора *n*-трет-бутилфенолсульфида в этиловом спирте. Образовавшийся сополимер освобождали от растворителя и других примесей нагреванием при 105°/10 мм до постоянного веса.

Средневискозиметрический молекулярный вес определяли по одной точке [10] и вычисляли по уравнению [11]:

$$\lg M = 5,378 + 1,56 \lg [\eta].$$

Анализ сополимеров на непредельность [12] производили в переосажденных образцах.

### Результаты опытов

Скорость реакции полимеризации изобутилена, растворенного в этилене, резко снижается от небольших добавок диолефинов (0,01—0,05 моль/л), особенно в присутствии изопрена. В области концентраций ниже 0,01 моль/л тормозящее действие добавок диолефинов могло быть не выявлено, так как за 60 сек. реагировало более 80% изобутилена.

При полимеризации чистого изобутилена образуются полимеры с молекулярным весом  $5,0 - 5,5 \cdot 10^6$ . Введение очень небольших количеств диенового углеводорода (0,001—0,0025 моль/л) приводит к образованию сополимеров с заметно меньшими молекулярными весами. На изменение молекулярных весов сополимеров существенное влияние оказывает природа диолефинов. Это влияние особенно сильно выражено в случае изопрена. В частности, увеличение концентрации изопрена в исходной реакционной смеси до 0,01 моль/л приводит к снижению молекулярного веса до  $0,25 \cdot 10^6$ . Полимеры изобутилена с дивинилом и 2,3-диметилбутадиеном-1,3 при такой же концентрации последних в исходной смеси имеют более высокий молекулярный вес (до  $1,0 \cdot 10^6$ ) (рис. 2, а).

Сополимеры изобутилена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном-1,3, полученные при невысоких их концентрациях в смеси (0,0025—0,025 моль/л), имеют почти одинаковую непредельность, приблизительно равную половине концентрации введенного в реакцию диолефина. При более высоком их содержании в исходной смеси непредельность полученных сополимеров меньше половины введенного количества диолефина.

При полимеризации изобутилена в смеси с дивинилом, при низких концентрациях его в исходной смеси (до 0,01 моль/л), полученные полимеры не имеют непредельности и только при более высоких концентрациях образуются сополимеры с небольшой ненасыщенностью (рис. 2, б).

При сополимеризации изобутилена с добавками диолефинов в смеси хлористого этила и жидкого этилена (1 : 1) при начальной температуре —103° наблюдаются те же закономерности, что и при полимеризации в чистом этилене. Однако увеличение полярности среды, за счет введения хлористого этила, приводит к некоторому повышению скорости реакции. Небольшие концентрации диолефинов в исходной смеси оказывают меньшее тормозящее воздействие на скорость полимеризации (рис. 1, б). Добавки дивинила до концентрации 0,02 моль/л практически не оказывают влияния на скорость реакции, вероятно, вследствие раздельной полимеризации, так как образующиеся полимеры не обладают непредельностью. Молекулярные веса сополимеров, полученных в полярном растворителе, выше, чем полученных в неполярном растворителе (рис. 2, б). При полимеризации чистого изобутилена наблюдается обратное явление: в жидком этилене образуются полимеры с более высоким молекулярным весом, чем в смеси этилена с хлористым этилом [13].

Полимеризация изобутилена в присутствии добавок фторопрена, по всей вероятности, сопровождается образованием полимеров только изобутилена.

Таким образом, повышение концентрации фторопрена приводит к уменьшению скорости реакции и молекулярных весов полимеров; при этом непредельность полимеров не изменяется и лежит в пределах ошибки определения.

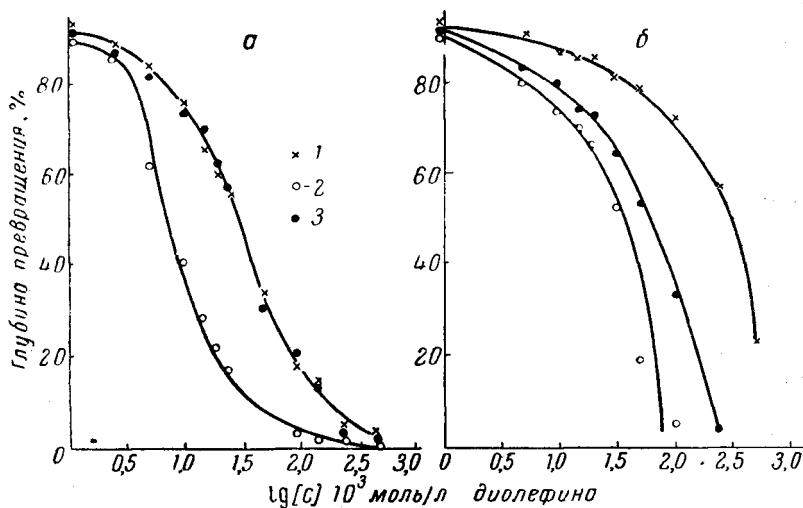


Рис. 1. Зависимость глубины сополимеризации изобутилена с диеновыми углеводородами от природы и концентрации диолефина: а — в растворе этилена; б — в смеси этилена с хлористым этилом  
1 — дивинил, 2 — изопрен, 3 — 2,3-диметилбутадиен-1,3

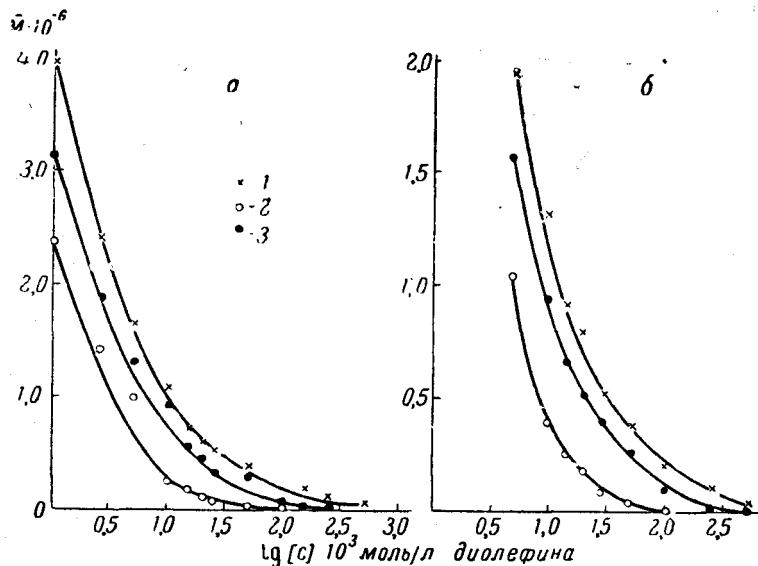


Рис. 2. Зависимость среднего молекулярного веса сополимеров от природы и концентрации диеновых углеводородов: а — в растворе этилена; б — в смеси этилена с хлористым этилом  
1 — дивинил, 2 — изопрен, 3 — 2,3-диметилбутадиен-1,3

При полимеризации изобутилена в присутствии хлоропрена (0,02—0,10 моль/л) образуются полимеры с бурными включениями другого полимера. С увеличением концентрации хлоропрена в исходной смеси наблюдается уменьшение скорости реакции и молекулярного веса полимеров, но в большей степени, чем в случае фторопрена. В частности, при кон-

центрации хлоропрена, равной 0,10 моль/л, глубина превращения за 1 мин. составляет 32—35%, а молекулярный вес полимера лежит в интервале 0,15—0,17·10<sup>6</sup>. Основная масса полимера имеет насыщенный характер; состав включений не исследовался.

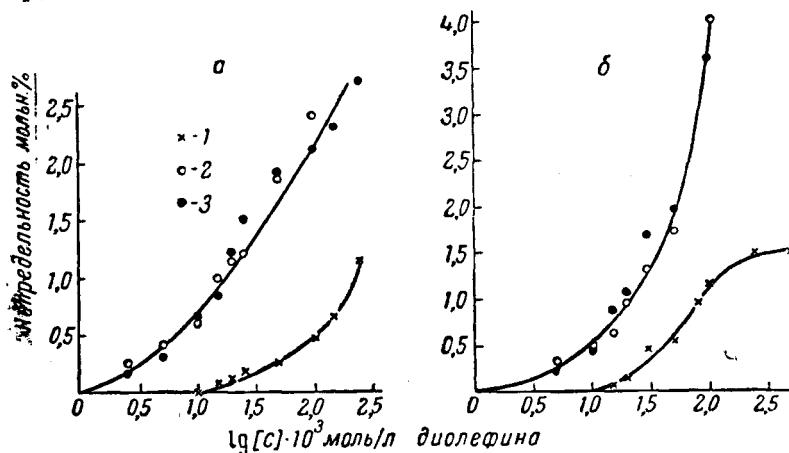


Рис. 3. Зависимость непредельности сополимеров от природы и концентрации диеновых углеводородов: *a* — в растворе этилена; *b* — в смеси этилена с хлористым этилом

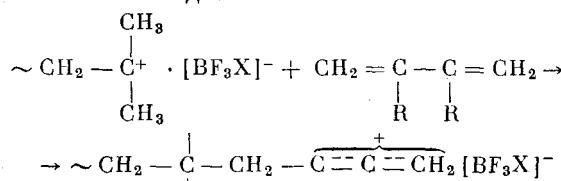
1 — дивинил, 2 — изопрен, 3 — 2,3-диметилбутадиен-1,3

Сополимеризация изобутилена с фторопреном в смеси этилена и хлористого этила (1 : 1) в присутствии 0,03 моль/л трехфтористого бора в течение 1 мин.

Концентрация изобутилена, моль/л	Концентрация фторопрена, моль/л	Глубина превращения, %	[η]	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	Непредельность, мол. %
1,00	0,00	93,5	4,98	2,92	0,05
0,98	0,02	74,8	2,69	1,12	0,15
0,97	0,03	70,7	2,07	0,72	0,15
0,96	0,04	68,4	1,38	0,39	0,18
0,94	0,06	66,0	1,17	0,30	0,18
0,92	0,08	57,5	1,03	0,25	0,19
0,90	0,10	56,2	1,06	0,26	0,18

### Обсуждение результатов

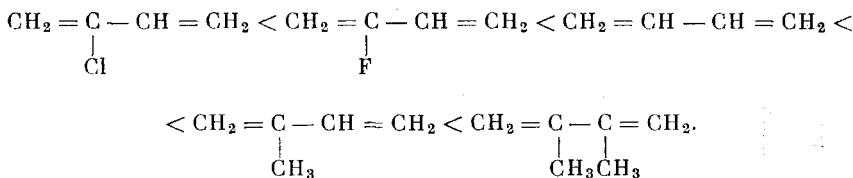
Основной причиной отрицательного воздействия диеновых углеводородов на реакцию сополимеризации с изобутиленом в присутствии трехфтористого бора является то, что образующиеся на конце полимерных цепей комплексы, содержащие звенья диенового углеводорода, малоактивны и поэтому способствуют обрыву цепи. Пониженная активность комплексов обусловлена тем, что положительный заряд на конце полимерной цепи ослаблен вследствие обобщения его, по крайней мере, тремя углеродными атомами, а в случае галогенопроизводных диеновых углеводородов — и атомом галоида:



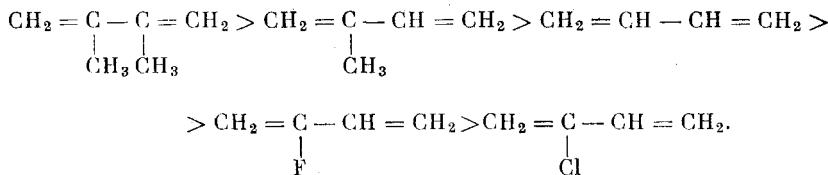
где R — алкил, H, галоген.

Заряд конечного углеродного атома будет недостаточен для присоединения молекул изобутилена.

Очевидно, активность конечного комплекса в отношении присоединения изобутилена будет изменяться в зависимости от природы диено-вого углеводорода в следующем порядке:



Кроме того, присоединение диеновых углеводородов к растущим полимерным цепям, содержащим на конце изобутиленовые звенья, также протекает с различной скоростью и находится в убывающем порядке в зависимости от их строения:



Совершенно очевидно, что повышение концентрации диенового углеводорода в реакционной смеси приводит к уменьшению скорости реакции и увеличению скорости обрыва цепи, вследствие чего молекулярный вес сополимеров падает.

Другой причиной тормозящего воздействия диеновых углеводородов при сополимеризации с изобутиленом является то, что они, вероятно, легче, чем изобутилен или сокатализатор, взаимодействуют с трехфтористым бором с образованием прочных и малоактивных при низкой температуре комплексов, которые не способны инициировать реакцию.

Таким образом, диеновый углеводород в начальной стадии инициирования связывает часть трехфтористого бора, в результате чего концентрация его в реакционной массе значительно уменьшается, а следовательно, и снижается скорость полимеризации. Проведение сополимеризации в полярном растворителе несколько ослабляет отрицательное воздействие диеновых углеводородов, благодаря чему скорость реакции и молекулярный вес сополимеров несколько возрастают.

### Выходы

1. Изучена низкотемпературная сополимеризация изобутилена с диеновыми углеводородами в среде полярного и неполярного растворителей в присутствии трехфтористого бора.

2. Показано, что при сополимеризации изобутилена с диеновыми углеводородами природа и концентрация последних оказывают существенное влияние на скорость реакции, молекулярный вес и непредельность сополимеров. а) При сополимеризации изобутилена с фторо- и хлоропреном имеет место раздельная полимеризация. б) Из ряда диеновых углеводородов наиболее активно вступает в сополимеризацию с изобутиленом 2,3-диметилбутадиен-1,3, труднее всего — дивинил. Последний при малых концентрациях в реакционной массе не образует сополимеров.

в) Диеновые углеводороды при сополимеризации с изобутиленом являются ядами реакции, так как в их присутствии, даже в небольших концентрациях, наблюдается некоторое снижение скорости и резкое падение молекулярного веса.

Ефремовский завод  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
6 XI 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

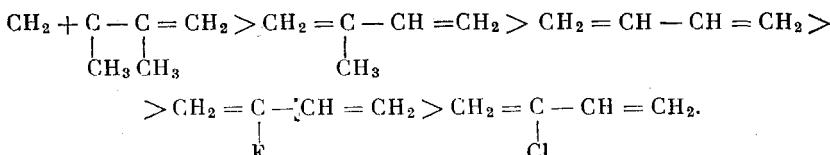
1. R. M. Thomas, J. E. Lightfoot, W. H. Sparks, P. K. Frollich, E. V. Murphy, Industr. and Eng. Chem., **32**, 1283, 1940.
2. H. Barron, Rubb. Age, **22**, 288, 1942; **23**, 6, 1942.
3. R. Hammann, Kautsch. und Gummi, **3**, 281, 1951.
4. R. M. Thomas, Ind. Rubb. World, **130**, 203, 1954.
5. B. Bloomi, Chem. Industr., **71**, 708, 1954.
6. R. J. Adams, E. J. Buckle, Kautsch. und Gummi, **11**, 225, 1953.
7. С. В. Лебедев, Г. М. Каган, С. В. Кацман, Б. Д. Кустря, В. Г. Моор, М. П. Угрюмова, Г. С. Шатарович, Сб. Синтетический каучук, **2**, 11, 1932.
8. С. В. Лебедев, А. И. Якубчик, Ж. русск. хим. общ., **60**, 793, 1928.
9. В. И. Аносов, Бюлл. по обмену опытом СК и синтеза спирта, 1958, № 10, 13.
10. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
11. R. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 372, 1943.
12. Б. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля СК и латексов, Гос. научн. технич. изд-во хим. материалов, 1951, стр. 152.
13. В. И. Аносов, Бюлл. по обмену опытом СК и синтеза спирта, 1958, № 11, 14.

#### LOW TEMPERATURE COPOLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE WITH DIENE HYDROCARBON ADMIXTURES IN THE PRESENCE OF BORON TRIFLUORIDE

*V. I. Anosov, A. A. Korotkov*

#### S u m m a r y

The low temperature copolymerization of isobutylene and dienes in liquid ethylene or in its mixture with ethyl chloride in the presence of boron trifluoride has been investigated. A considerable effect on the reaction rate, molecular weight and degree of unsaturation of the copolymers is exerted by the nature and concentration of the diolefines. Fluoroprene and chloroprene at temperatures of the order of 100° do not form copolymers with isobutylene. Divinyl shows a similar behavior for low concentrations in the initial mixture. Comparison of the relative rates of copolymerization with respect to their structure showed that the dienes could be arranged in the following order of diminishing values:



On copolymerization with isobutylene the dienes exert a poisoning action on the chain growth as evidenced by the sharp decrease in molecular weight of the polymer. The effect is diminished by increase in polarity of the solvent. This leads to a rise in reaction rate and molecular weight of the polymers formed.