

**Факультет: Биотехнологии и органического синтеза**  
**Кафедра: Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева**

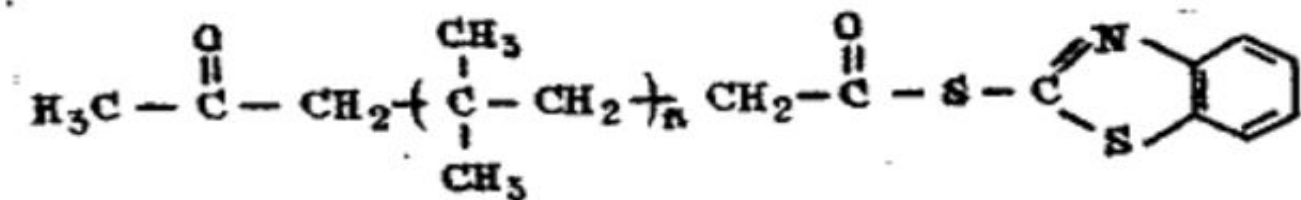
## ***ОЛИГОИЗОБУТИЛЕН***

**Руководитель: И.В. Бакеева**  
**Студент гр. ХЕМО-01-15**  
**М.В.Гусаров**

**Москва 2016**

# Химические реакции

- *Химические реакции жидких каучуков можно разделить на два типа:*
  - полимераналогичные превращения, когда меняется химическая природа звеньев олигомерной молекулы, а природа концевых групп остается неизменной.
  - реакции концевых функциональных групп.
- В обоих случаях свойства жидких каучуков могут меняться.
- Олигоизобутилен с концевыми бензтиазольной и кетонной группами:



# Условия синтеза № 1 (полимеризация)

- Жидкие каучуки получают полимеризацией, поликонденсацией, теломеризацией, полимераналогичными превращениями по концевым функциональным группам и контролируемой деструкцией высокомолекулярных диеновых каучуков.
- Олигоизобутилен получают полимеризацией изобутилена в массе в присутствии  $\text{BF}_3$  и влаги, растворенной в изобутилене.



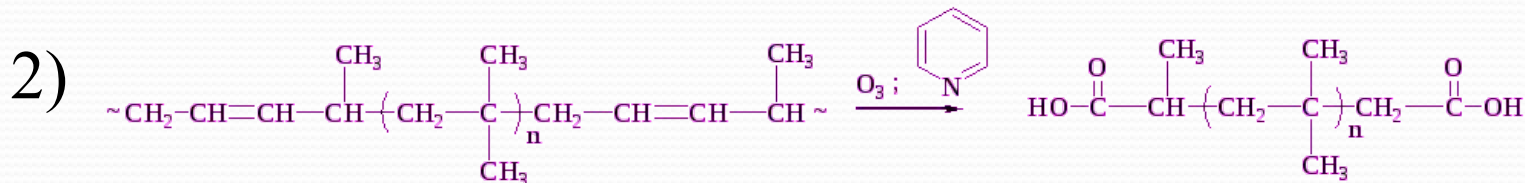
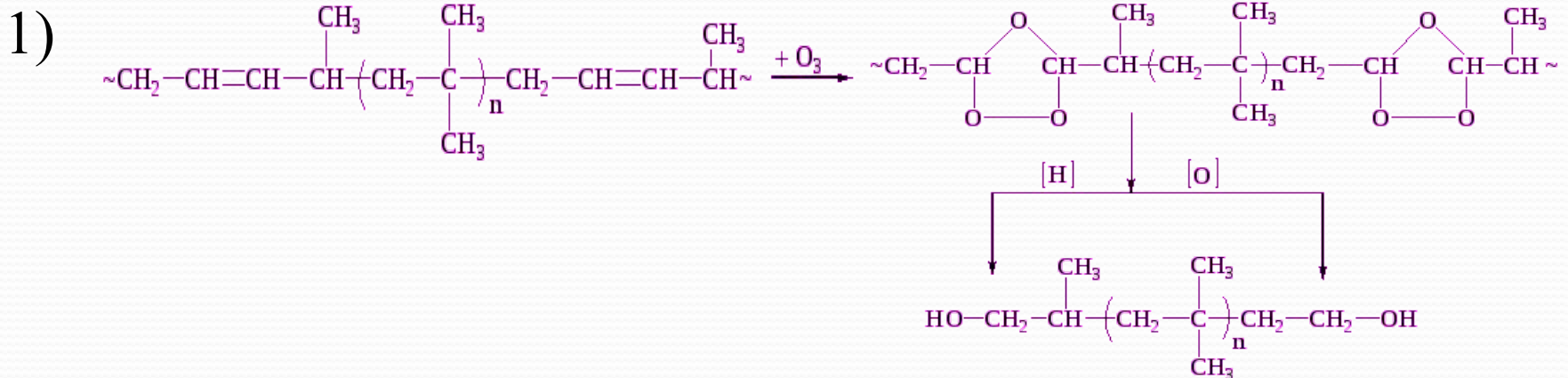
# Технология получения № 1 (полимеризация)

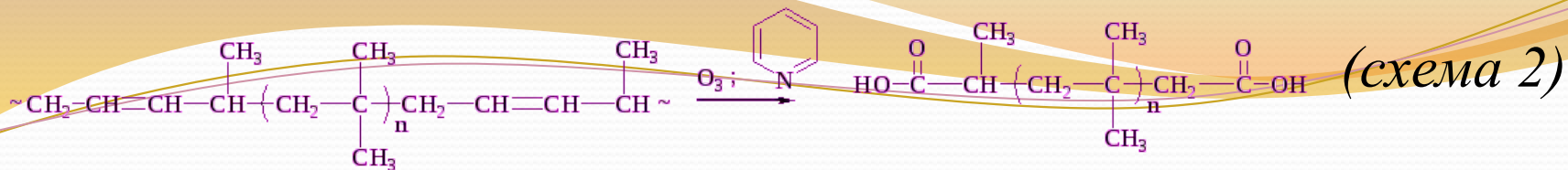
- На выходе из реактора конверсия изобутилена достигает 92 мас. %.
- Полученный продукт имеет криоскопическую молекулярную массу  $M_n = 350$ , молекулярно-массовое распределение:
  - средневесовая молекулярная масса = 1200;
  - среднечисловая молекулярная масса = 400;
  - коэффициент полидисперсности = 3,0.
- Фракционный состав: димеры - 0,5 мас. %, тримеры - 1,5 мас. %, олигоизобутилен - 98 мас. %.

# Условия синтеза № 2 (деструкция)

Жидкий изобутиленовый каучук (функционализированный олигоизобутилен) получают озонолитической деструкцией бутилкаучука (сополимера изобутилена с изопреном или пипериленом) в растворе.

Реакции озонлиза:





*Порядок проведения синтеза:*

1. Приготовить раствор каучука.

2. Провести озонирование раствора каучука с контролем за ходом реакции. Объем реактора для озонирования  $500 \text{ см}^3$ .

3. Отогнать растворитель и выделить продукт реакции.

Контроль за ходом реакции ведут путем отбора проб. Для этого пипеткой отбирают  $5 \text{ см}^3$  раствора. Пробу отбирают при достижении степени озонолиза каучука 25, 50, 75 и 100 %. Пробу переносят в плоскодонную колбу объемом  $50 \text{ см}^3$ , добавляют  $10 \text{ см}^3$  хлороформа, 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1N спиртовым раствором щелочи до слабо-розовой окраски. Затем колбу с раствором нагревают с обратным холодильником на водяной бане при  $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 - 80 мин и вновь титруют раствором щелочи до слабо-розовой окраски.

# Технология получения № 2 (деструкция)

Установка для получения озона и общая методика озонирования:

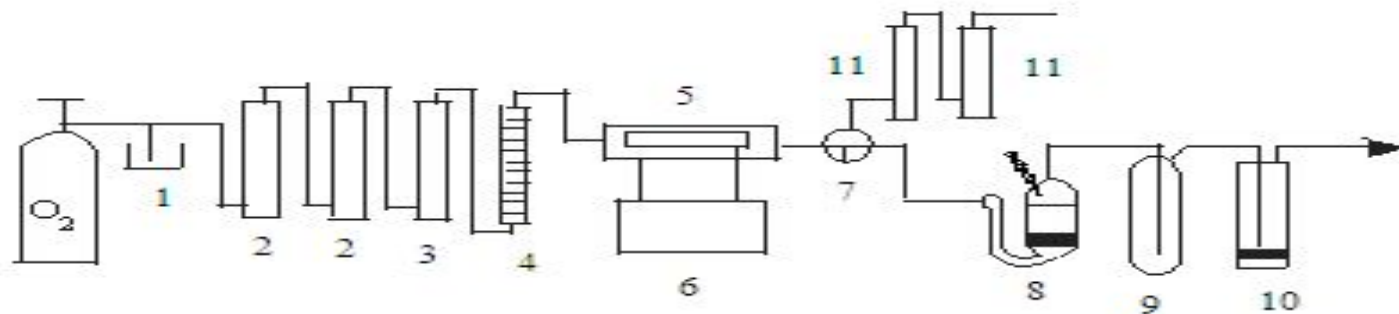
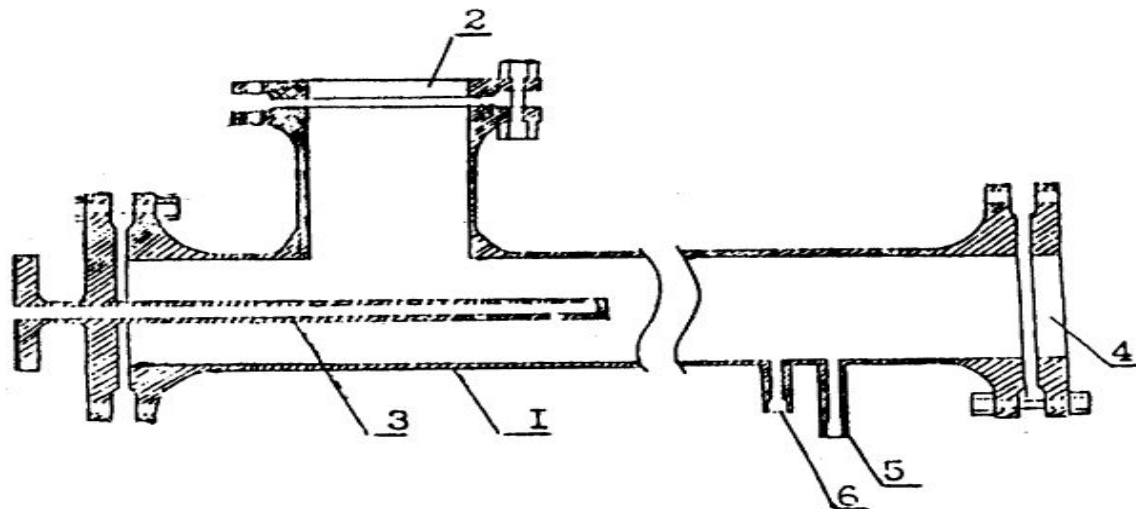


Рис. Схема установки для озонирования:

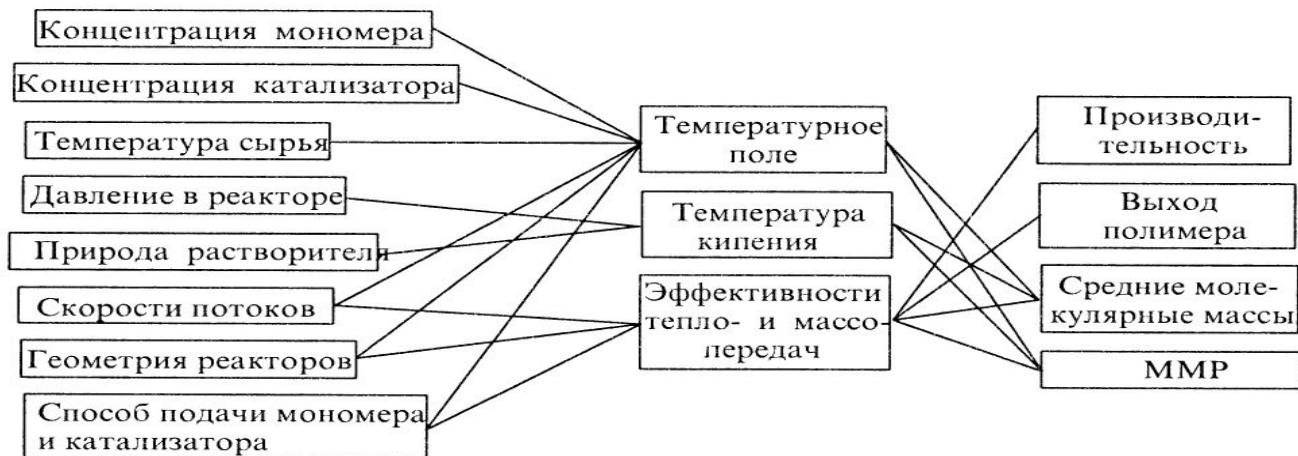
1 – предохранитель избыточного давления; 2, 3 – осушительные колонки; 4 – ротаметр; 5 – разрядная трубка; 6 – высоковольтный трансформатор ( $U = 8-12$  кВ); 7 – трехходовой кран; 8 – реактор для озонирования; 9 – ловушка; 10 – промывная склянка с КИ; 11 – колонки для разложения озона.



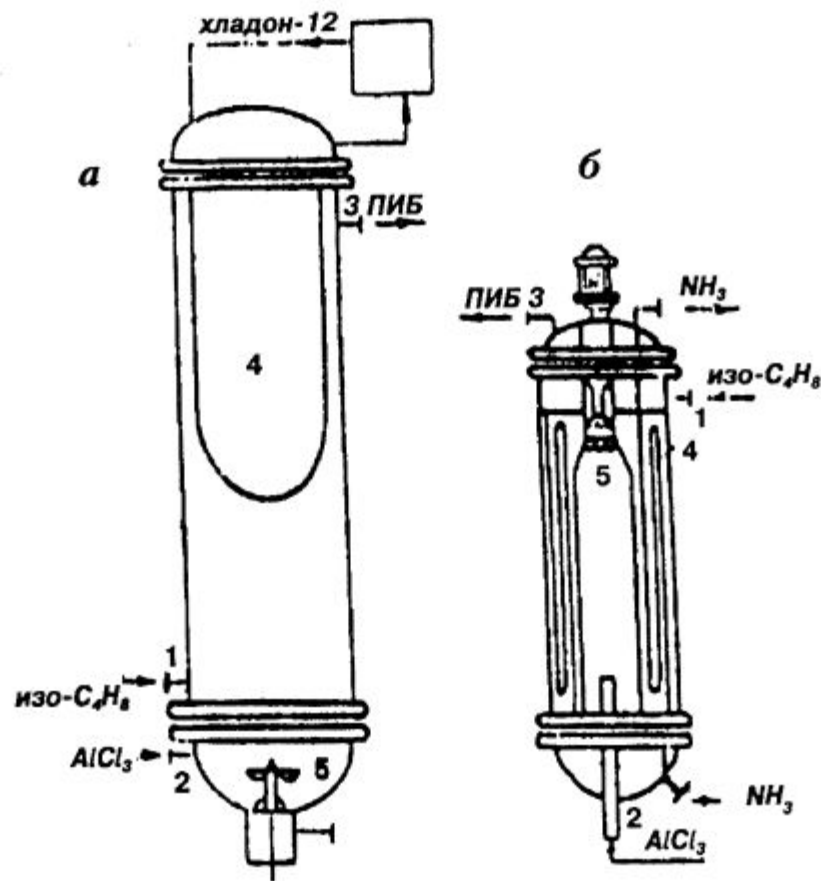
# Технология получения № 3 (в ТТА)



Р и с. Малогабаритный трубчатый турбулентный реактор:  
1 – реактор-труба; 2 – патрубок ввода мономера; 3 – патрубок ввода катализатора; 4 – вывод полимеризата; 5 – пробоотборник; 6 – карман для термопары



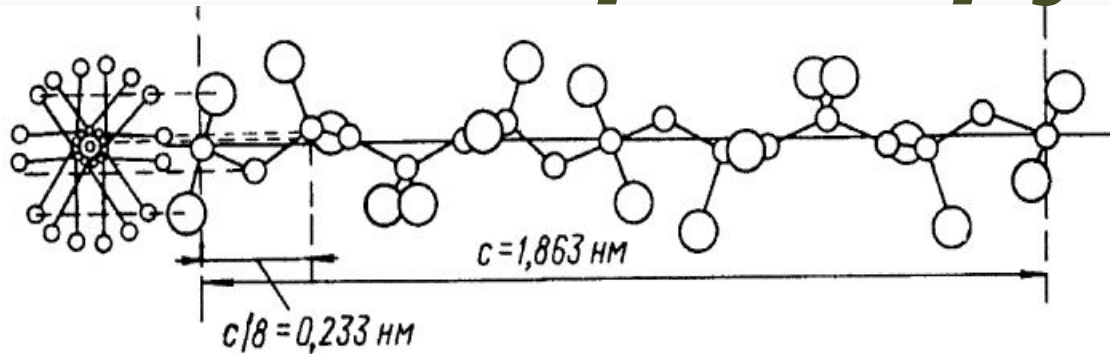
# Технология получения № 4 (в промышленности)



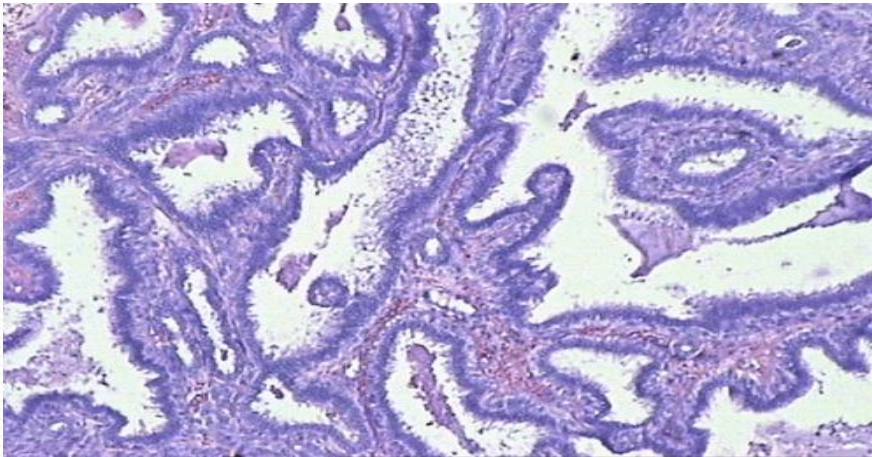
Р и с. Объемные реакторы-полимеризаторы идеального смешения фирмы «Атоко» (а) и Ленхиммаш (б); патрубки подачи мономера (1), катализатора (2) и вывода полимеризата (3); (4) термостатирующие элементы; (5) перемешивающее устройство

- Для исключения интенсивных температурных перегрузок в процессе полимеризации реактор обеспечивает многократную рециркуляцию полимеризата в объеме при относительно невысокой (менее 15 масс %) конверсии мономера за один проход. В ряде случаев вводятся ограничения по содержанию мономера в исходном сырье (до 21 масс %), что обеспечивает спокойное протекание реакции, но требует высоких энергетических затрат на перекачку, удаление, охлаждение и возврат растворителя (изобутана).
- В качестве катализаторов применяют растворы  $AlCl_3$  в галоидуглеводородах в сочетании с  $H_2O$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_3Cl$  и  $BF_3$  с  $H_2O$ .
- Процесс проводят преимущественно при повышенных или низких давлениях с использованием внутреннего (кипение) или внешнего (хладоагент) теплоотвода, различных способов дезактивации и регенерации как катализатора, так и непрореагировавшего мономера.

# Микроструктура



- Рис. Схематическое изображение цепей кристаллического полиизобутилена.



- Рис. Микроструктура полиизобутилена



Рис. Полиизобутилен

# Марки, области применения и виды изделий олигоизобутилена

● Табл. Промышленные марки олиго- и полиизобутиленов

олигоизобутилен

полиизобутилен

Страна	Молекулярная масса											
	300– 500	600– 800	800– 1 200	2 000– 3 500	4 000– 6 000	9 000– 15 000	16 000– 25 000	40 000– 55 000	70 000– 99 000	100 000– 134 000	135 000– 174 000	175 000– 225 000
	низкомолекулярные				среднемолекулярные				высокомолекулярные			
Россия	октол-300	конденсатор- ный октол	октол-1000	октол-600	П-5	П-10	П-20	П-50	П-85	П-118	П-155	П-200
США	L-4;LV-10; L-50; L-100	H-25 H-35 H-50	полибутены H-100 H-300	индопол H-1500 H-1900						Вистанекс Паратак		
Англия	Полибутены Хивис									Вистанекс		
ФРГ	Оппанол, Динаген											
Япония	Полибутены фирмы «Фурукава Кемикл»											
	LV-50 LV-100	HV-15 HV-15E HV-35	HV-100 HV-300	HV-1900								

Основные фирмы-производители олиго- и полиизобутиленов: «Amoco», «Lubrisol», «Standart Oil Co.», «Shevron», «Cosden», «Ecson» (США); «Edvin Cooper», «British Petroleum», «Brayton» (Англия); Badische Anilin – und Soda – Fabric A.G. (Германия); «Sumitomo», «Nichiman», Furucava chem. (Япония).

# Свойства

- Олигоизобутилены с молекулярной массой до 2 000 – достаточно подвижные жидкости;
- Низкомолекулярные полиизобутилены (ПИБ) с молекулярной массой 5-50 000 -вязкие жидкости;
- Высокомолекулярные ПИБ с молекулярной массой выше 70 000 - эластомеры; обладающие хладотекучестью и способностью кристаллизоваться при растяжении.

Табл. Физ. св-ва олиго- и полиизобутиленов

Показатель	Олигоизобутилены, моль. масса <50 000	Полиизобутилены, моль. масса 70 000–225 000
Плотность, $\text{кг}/\text{см}^3$	830–910	910–930
Показатель преломления $n_d^{298}$	1,506	1,509
Температура, $K$ :		
размягчения	218–295	373
стеклования	185–205	199
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$		0,12–0,14
Удельная теплоемкость при 300 К, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$		1,94
Температурный коэффициент объемного расширения при 298К, $K^{-1}$		$6,2\cdot 10^{-6}$
Прочность при растяжении, $\text{МПа}$		1,5–6
Относительное удлинение при разрыве, %		500–1000
Твердость по Шору		25–35
Эластичность по отскоку, %		10–12
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц	2,0–2,2	2,4–2,9
Удельное объемное электрическое сопротивление, $\text{тОм}\cdot\text{м}$	$10^1$ – $10^4$	$10^3$ – $10^4$
Тангенс угла диэлектрических потерь: при 50 Гц	$10^{-3}$ – $10^{-4}$	$2\cdot 10^{-4}$
при 1 кГц	$10^{-3}$	$5\cdot 10^{-4}$
Прочность на пробой при 353 К, $\text{кВ}/\text{мм}$	15–20	16–25
Вязкость при 373 К, $\text{мм}^2/\text{с}$	75–550	
Дипольный момент, $D$	0	0
Плотность энергии когезии, $\text{Дж}/\text{см}^3$		266
Адгезия, $\text{Н}/\text{см}$ : к медной фольге		1,5–3,3
к железной фольге		2,45–5,55

В зависимости от природы основной цепи вязкость жидких каучуков уменьшается в ряду: олигоизобутилен > олигобутадиенакрилонитрил > олигоизопрен > олигобутадиен.

● Табл. Соотношение некоторых молекулярных характеристик олигоизобутиленов\*

Молекулярная масса, $M_n$	Содержание С=С-связей, % (масс)	Вязкость (373 К), $m^2/c$	Молекулярная масса, $M_n$	Содержание С=С-связей, % (масс)	Вязкость (373 К), $m^2/c$
500	7,1	0,59	875	4,1	2,68
600	5,9	1,00	900	4,0	3,00
660	5,5	1,12	960	3,9	4,80
700	5,2	1,50	1 000	3,8	4,90
740	5,0	1,70	1 050	3,6	5,10
800	4,6	2,00	1 200	3,6	9,00
830	4,3	2,08	1 420	2,6	12,20

\* Ширина ММР фракций полимера не более 1,5.

# Табл. Технические характеристики олиго- и полиизобутиленов. ★ помечены олигоизобутилены.

Марка	Молекулярная масса	Плотность при 293 К, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость кинематическая при 373 К, мм <sup>2</sup> /с	Температура вспышки, К	Йодное число, г, 1/100 г	Содержание механических примесей, % (масс)	Содержание Си-ионов, %	Цвет, ед. ЦНТ	Кислотное число, мг КОН/г	Дополнительно регламентируемые показатели		
										температура застывания, К		
Полибутен для СОЖ, ТУ 38 10-17-43-81	340–550	830–850	3–10	≥403	60–110			1,5	≤0,1	≤243		
Полибутен ф. «Амосо» США	370	832	5,2	424	100			0,5	0,02	243		
Полибутен ф. «Sumitomo», Япония	370	837	7,2	411	99,2			0,5	0,15			
Полибутен ф. «Nichiman», Япония	428	848	10,6	411	73			0,5	0,01			
										ρ, при 373К, Ом·м	ε при 1 000 Гц	tg δ при 50 Гц, 373 К
★ Конденсаторный октол марки А, ГОСТ 12869-77			75–115	≥438				Отсут.	1	2,5·10 <sup>11</sup>	2,0–2,2	1·10 <sup>-4</sup> (≤1·10 <sup>-3</sup> )
★ Полибутен Индопол Н-50 Е ф. «Амосо» США	720		103	441				»	0,5	6,1·10 <sup>11</sup>	2,12 (298К)	5·10 <sup>-4</sup>
★ Полибутен HV-15Е ф. «Furukava Chemical», Япония	700		87	451				»	0,5	3,1·10 <sup>11</sup>	2,16 (353К)	7·10 <sup>-4</sup>
Полибутен Хивис-5 ф. «British Petroleum», Англия	780		97–120	440				»	0,5	2·10 <sup>11</sup>		3·10 <sup>-4</sup>
Октол-200	700–1 000		190–250	≥453	–	–	–					
Октол К	700–1 500		200–600	≥413	–	≤0,2	≤0,05					
Октол-компонент герметика	700–1 000	870–890	190–350	≥413	–	≤0,2						
★ Октол-1000 сукцинимидный, ТУ 38 10-1134-76	800–1 000	870–890	200–300	≥413	25–45	0,06		1,5	0,1			
Индопол Н-1000 ф. «Standart Oil Co.», США	915	889	210	467	37,4	0,02		0,5	0,01			
Оппанол БЗ ф. BASF, Германия	720	880	230	447	46,2	0,08		1	0,12			
★ Полибутен HV-100 ф. «Furukava Chemical», Япония	870	886	240	466	37,7	Отсут.		0,5	0,05			
★ Полибутен Хивис-10 ф. «British Petroleum», Англия	930	882	240	471	29,7	0,03		0,5	0,13			
★ Октол-600 марки А, ТУ 38 00-11-79-74			≥550	≥493		≤0,05			≤0,05	заглушающая способность по отношению к масляной основе в пересчете на 5%-й р-р, м <sup>2</sup> /с (3,5–8,5)·10 <sup>-6</sup>	стойкость к деполимеризации при 373 К (уменьшение вязкости), м <sup>2</sup> /с	
★ Октол-600 марки Б, ТУ 38 00-11-79-74			≥550	≥493		≤0,05		≤0,05			без присадки ≤4·10 <sup>-6</sup>	с присадкой НИИНП-360 2·10 <sup>-6</sup>
Вязкостная присадка П-5, ТУ 38 10-12-09-72	4 000–6 000		≥1 000	≥423		≤0,30						
П-10, ТУ 38 10-12-09-72	9 000–15 000		≥1 000	≥438		≤0,1						
Полиизобутилен низкомолекулярный, П-20, ТУ 38 10-32-57-80	15 000–250 000					≤0,35		Светл. тонов		(13+29)·10 <sup>-6</sup>	6,6·10 <sup>-6</sup>	
Присадка загущающая П-10 (электроизоляционная)	9 000–15 000		≥500	≥438	10–16	≤0,02	Отсут.		≤0,07	ρ, при 373К и напряжении не ниже 100В, Ом·м ≥5·10 <sup>10</sup>	tg δ при 50 Гц, 373К 5·10 <sup>-3</sup>	Е при 373К и 50 Гц, мВ/м ≥120
Полиизобутилен высокомолекулярный (П-85, П-118, П-155, П-200) ТУ 13 -303-67	физико-механические и электрические свойства см. в табл. 5.1.								теплостойкость по Мартенсу 338–353 К; морозостойкость 213 К; усадка 2–3%			



● *Использованная литература:*

- И.В. Гармонов, Синтетический каучук, 1976 г, 753 с.
- С.В. Котов, К.В. Прокофьев, Хим. и технол. топлив и масел, 1990 г, № 4, С. 14-15.
- Ю.А. Сангалов, Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты, Уфа, 2001 г, 384 с.
- <https://ru.wikipedia.org>



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**