

М. Г. ГОНИКБЕРГ, В. П. БУТУЗОВ и В. М. ЖУЛИН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 27500 АТМ.

(Представлено академиком Б. А. Казанским 14 IV 1954)

С. В. Лебедев и Е. П. Филоненко исследовали полимеризацию производных этилена в присутствии флорида (1). Они обнаружили, что в изученных ими условиях полимеризовались лишь несимметричные двузамещенные и трехзамещенные производные этилена. В. В. Коршак и К. К. Самплавская (2) на основании анализа данных работы (1) и других исследований пришли к выводу о важной роли стереохимических факторов в процессе полимеризации производных этилена. К числу производных этилена, термическая полимеризация которых до настоящего времени не исследовалась, относится тетраметилэтилен (2,3-диметилбутен-2). Опыты по ионной полимеризации тетраметилэтилена в присутствии фтористого бора привели к образованию преимущественно 2,2,3,5,6-пентаметилгептена-3 (3). Аналогичные результаты были получены и при полимеризации тетраметилэтилена в присутствии 80% серной кислоты (4). Строение продуктов полимеризации свидетельствовало о том, что в реакцию полимеризации вступает не сам тетраметилэтилен, а его изомеры. Действительно, в присутствии кислотных катализаторов тетраметилэтилен превращается в равновесную смесь изомеров — тетраметилэтилена, метилизопропилэтилена и трет. бутилэтилена*. Полимеризация метилизопропилэтилена (2,3-диметилбутена-1) в присутствии 80% серной кислоты дала смесь димеров, не отличимую от получающихся с тетраметилэтиленом (4).

В настоящей работе изложены результаты опытов по термической полимеризации тетраметилэтилена в условиях повышенных и сверхвысоких давлений.

Применявшийся тетраметилэтилен** был перегнан на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок и характеризовался следующими константами: т. кип. 72,8—73,2°; (760 мм); d_4^{20} 0,7084; n_D^{20} 1,4124 (по литературным данным (6): т. кип. 73,21°, d_4^{20} 0,7080, n_D^{20} 1,4122).

А. Опыты при повышенных давлениях проводились в стальной ампуле объемом 7,5 мл, в которую вставлялась свинцовая палочка***. Ампула до верха заполнялась тетраметилэтиленом, после чего нагревалась при 300° в течение 50 час. Расчетное давление в ампуле составляло около 200 атм. (найдено по графику зависимости коэффициента сжимаемости от приведенных температуры и давления

* При 300° в присутствии P_2O_5 на силикагеле, соответственно, в количестве 64, 33 и 3% (6).

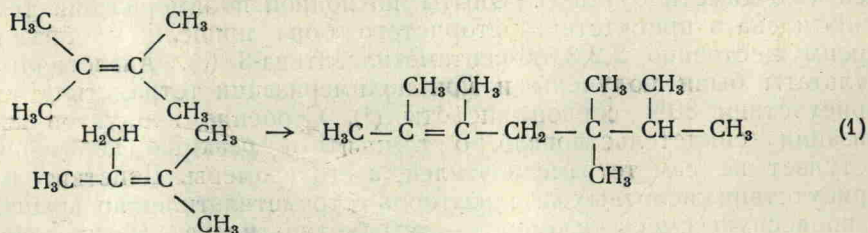
** Тетраметилэтилен и метилизопропилэтилен были нам любезно предоставлены Л. В. Петровой и А. П. Мещеряковым, которым мы выражаем искреннюю признательность.

*** Д. . . создания условий, аналогичных применявшимся в опытах при све хвысоких давлениях.

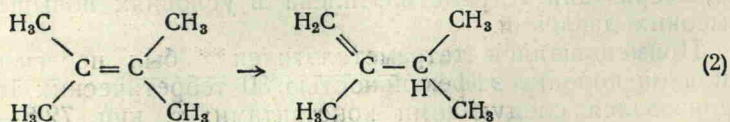
(7)). Выгруженный прозрачный продукт характеризовался повышенным коэффициентом преломления (n_D^{20} 1,4205). При отгонке исходного мономера (80% от загрузки) на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок было обнаружено весьма небольшое количество (несколько капель) низко кипящих продуктов (фракция 57,0—71,5°; n_D^{20} первой капли 1,3890). Затем вакуум-разгонкой остатка был выделен ненасыщенный димер: т. кип. 71,5—73,0° (15 мм); мол. вес 176; d_4^{20} 0,7962; n_D^{20} 1,4487; С 85,74%, Н 14,32%, бромное число 97,7. Вычислено для $C_{12}H_{24}$: мол. вес 168; С 85,62%; Н 14,38%; бромное число 95,3. После отгонки димера осталась вязкая жидкость со средним мол. весом 248, n_D^{20} 1,4650, бромное число 68,8; вычисленное бромное число 64,5.

Таким образом, было показано, что при изученных условиях из тетраметилэтилена образуется ненасыщенный димер $C_{12}H_{24}$ и более высокомолекулярные ненасыщенные полимеры.

Рассмотрим возможные пути термической димеризации тетраметилэтилена. Первый из них — взаимодействие двух молекул олефина с образованием октаметилциклобутана. Этот путь связан с необходимостью преодоления весьма значительных стерических препятствий. Полученный нами димер не является циклическим; следовательно, полимеризация не шла по этому пути. Второй путь — насыщение двойной связи одной молекулы тетраметилэтилена за счет метильной группы другой молекулы. При этом наиболее вероятным является образование 2,3,5,5,6-пентаметилгептена-2:



Этот путь является гораздо более легким с точки зрения стереохимии*. Однако в принципе возможен и третий путь — изомеризация тетраметилэтилена, в частности, в метилизопропилэтилен (2,3-диметилбутен-1)



и последующая полимеризация последнего, протекающая, повидимому, без пространственных затруднений (судя по результатам работы (1)).

Нами были проведены опыты для выяснения того, происходит ли при термической полимеризации накопление изомера в исходном тетраметилэтилене. Учитывая большое различие коэффициентов рефракции изомеров (Δn_D^{20} 0,0218), следовало ожидать, что в начальной стадии нагревания тетраметилэтилена коэффициент преломления будет несколько снижаться, свидетельствуя об образовании метилизопропилэтилена. Это предположение не подтвердилось.

Опыты по полимеризации метилизопропилэтилена в тех же условиях показали, что это вещество полимеризуется значительно быстрее тетра-

* Повидимому, реакция по схеме (1) идет по радикальному механизму. В принципе возможна и последующая циклизация этого димера (см. ниже).