

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. (найденно 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).

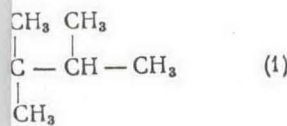
** Тетраметилэтилен и метилизопропилэтилен были нам любезно предоставлены Л. В. Петровой и А. П. Мещеряковым, которым мы выражаем искреннюю признательность.

*** Д.: создания условий, аналогичных применявшимся в опытах при сверхвысоких давлениях.

оказался повышенным
 отгонке исходного
 лостью 20 теорети-
 кое количество (не-
 ракция 57,0—71,5°;
 остатка был выделен
 (гм); мол. вес 176;
 омное число 97,7.
 Н 14,38%; бромное
 жидкость со сред-
 68,8; вычисленное

ченных условиях из
 ер C₁₂H₂₄ и более

ризации тетраметил-
 молекул олефина с
 связан с необходи-
 ческих препятствий.
 ким; следовательно,
 — насыщение двой-
 т метильной группы
 является образова-



точки зрения стерео-
 путь — изомеризация
 пилэтилен (2,3-диме-



кающая, повидимому,
 зультатам работы (1)).
 ого, происходит ли при
 исходном тетраметил-
 тов рефракции изме-
 льной стадии нагрева-
 будет несколько сни-
 зопропилэтилена. Это

ена в тех же условиях
 ительно быстрее тетра-

бному механизму. В при-
 (см. ниже).

метилэтилена. За 3 часа было получено свыше 20% полимеров, в кото-
 рых, однако, димер практически отсутствовал. В продуктах реакции
 совершенно не был обнаружен тетраметилэтилен.

Результаты этих опытов свидетельствовали против предположения
 о том, что полимеризация тетраметилэтилена протекает через предвари-
 тельную изомеризацию его в метилизопропилэтилен.

Следует отметить, что полученный нами димер кипит при несколько
 более высокой температуре, чем полученный при ионной полимеризации
 2,2,3,5,6-пентаметилгептен-3 (т. кип. 54,9—56,5° при 12 мм) (6). Дру-
 гих констант этого углеводорода в литературе не имеется.

Таким образом, термическая полимеризация тетраметилэтилена при
 300° и давлениях около 200 атм., повидимому, приводит к образованию
 продуктов, отличных от продуктов ионной полимеризации.

Б. Опыты при сверхвысоких давлениях проводились
 в мультипликаторе с двойной поддержкой и внутренним электронагревом.
 Принцип работы мультипликатора, а также схема измерения темпера-
 тур и давлений изложены ранее (8). Вещество в количестве 0,3—0,4 г
 помещалось в свинцовую ампулу; последняя запаивалась, и в утолщен-
 ную верхнюю часть ее помещался «горячий» спай дифференциальной
 термомпары. Канал мультипликатора заполнялся смесью *n*-пентана и изо-
 пентана. Измерение давления производилось при помощи манганинового
 манометра, помещенного в холодной зоне канала мультипликатора.

Опыт № 1. Давление 23000 атм.; температура 280±5°; продолжи-
 тельность опыта 3 часа. Выгружена вязкая бесцветная жидкость.
 Мол. вес 297. Бромное число 30,5, что соответствует наличию в полимере
 57% ненасыщенных углеводородов. Исходного мономера в продуктах не
 обнаружено.

Опыт № 2. Давление 27000—27500 атм.; температура 300±5°;
 продолжительность опыта 6,5 час. Мол. вес выгруженного вязкого
 жидкого продукта около 400. n_D^{20} 1,4742. Бромное число 13,3, что
 соответствует наличию в полимере всего 33% ненасыщенных углево-
 дородов.

Опыт № 3. Давление 24300—25700 атм.; температура 300±5°;
 продолжительность опыта 11,5 часа. Мол. вес продукта 343. n_D^{20} 1,4730.
 Бромное число 17,7, что соответствует наличию в полимере 38% ненасы-
 щенных углеводородов.

Рассмотрение изложенных результатов опытов приводит к следую-
 щим выводам о влиянии сверхвысокого давления на полимеризацию
 тетраметилэтилена.

1. Скорость полимеризации увеличивается. При давлении 200 атм. за
 30 час. заполимеризовалось всего около 20% тетраметилэтилена, а при
 23000 атм. за 3 часа весь мономер был заполимеризован.

2. Увеличивается глубина полимеризации. При 200 атм. 75% поли-
 мера представляли собой димер, а оставшиеся 25% имели средний моле-
 кулярный вес 248 (тример). При давлении 27000—27500 атм. сред-
 ний молекулярный вес всего полученного продукта составил около
 400, хотя продолжительность опыта была в 8 раз меньше, чем при
 200 атм.

3. Полученные при сверхвысоких давлениях полимеры характери-
 зуются низкими бромными числами, соответствующими содержанию
 33—38% ненасыщенных углеводородов. В то же время полимеры, полу-
 ченные при давлении 200 атм. характеризуются бромными числами, со-
 ответствующими содержанию 100% ненасыщенных углеводородов (в том
 числе и в наиболее высокомолекулярных фракциях).

Это обстоятельство приводит к заключению, что при сверхвысоких
 давлениях, повидимому, частично происходит образование полимеров
 циклического строения. Такие циклические полимеры могли бы образо-
 ваться как за счет преодоления пространственных затруднений

(см. выше), так и из димеров и высших полимеров, образующихся по схеме (1)*.

Таким образом, сверхвысокие давления не только ускоряют полимеризацию ненасыщенных углеводородов и смещают равновесие полимеризации в сторону образования полимеров с более высокими молекулярными весами, но и могут привести к существенным изменениям химического строения полимеров.

Следует отметить, что достигнутое в настоящей работе сочетание сверхвысоких давлений (23000—27500 атм.), температуры (280—300°) и продолжительности опытов (до 11,5 час.) описывается в литературе впервые.

В работе принимали участие М. Д. Пушкинский и В. А. Кузнецов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского и
Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, ЖРХО, 57, 127 (1925). ² В. В. Коршак, К. К. Самплавская, ДАН, 59, 497 (1948). ³ Н. Brunner, E. H. Farmer, J. Chem. Soc., 1937, p. 1939. ⁴ F. C. Whitmore, P. L. Meunier, J. Am. Chem. Soc., 63, 2197 (1941). ⁵ K. C. Laughlin, C. W. Nash, F. C. Whitmore, *ibid.*, 56, 1935 (1934). ⁶ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, 1953. ⁷ М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, 1953, стр. 169. ⁸ В. П. Бутузов, М. Г. Гоникберг, С. П. Смирнов, ДАН, 89, 651 (1953). ⁹ J. V. McKinley, D. R. Stevens, W. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc., 67, 1455 (1945).

ВЗАИМО

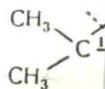
ПУТНООРГА

(II)

В преды
членного ц
его с ацетат
новлено, чт
между ал



В насто
1,1,2-тримет
реакцией мо
членного ц
(CH₃OH и C



Каждая
и 3-этоксия.
вием хлор
калия (при
чество реак
стю, ноди

* Аналогично циклизации димера изобутилена в 1,1,3-триметилциклопентан (*).