Доклады Академии Наук СССР
1949. Том LXIV, № 3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, Е. И. ЭРЗЮТОВА
и М. И. БАТУЕВ

О ДЕСТРУКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ ИЗОБУТИЛЕНА

Деполимеризация полимеров изобутилена под атмосферным давлением, приводящая к образованию, помимо изобутилена, главным образом ди-пентамеров последнего, была исследована Thomas, Spark и Frolich ([1]) и Я. М. Слободиным и Н. И. Магусевич ([2]), которые подвергали разложению при 320—350° полимеры с молекулярным весом 20000—90000. Деструктивное гидрирование этих полимеров над никелем изучалось лишь в работе Schaad ([3]), который осуществил этот процесс в растворе пентана при температуре 250° и давлении 100 ам. Им было установлено, что в отличие от каучука, дающего в этих условиях преимущественно циклические углеводороды, полимеры изобутилена дают лишь алифатические непредельные и насыщенные углеводороды. Они были разбиты на 6 фракций, содержавших: октаны, додеканы и гексадеканы и остаток, в среднем состоящий из углеводородов состава C_{44} (с мол. весом 625). Характеристика выделенных широких фракций (выкипавших в пределах 20°) ограничилась определением их молекулярных весов, удельных весов и коэффициентов преломления.

Продолжая это исследование, мы установили, что в присутствии 10% от веса полимера никеля (полученного из муравьинокислого никеля) и при начальном давлении водорода 100 атм. можно, варьируя длительность нагрева от 5 до 25 час. и температуру от 220 до 320°, и без растворителя получать или преимущественно низкокипящие или, наоборот, высококипящие и высоковязкие углеводороды.

Задачей настоящего сообщения является характеристика строения углеводородов октановой фракции. Эта последняя была выделена в количестве около 500 г на колонке Гемпеля в пределах 99—125°. Определение бромного числа по Кауфману показало, что во фракции содержится еще около 50% олефиновых углеводородов. Поэтому она была подвергнута повторному гидрированию над никелем до бромного числа, равного нулю. После этого фракция была разогнана на колонке Подбильняка, а узкие фракции подвергнуты исследованию.

Данные разгонки и исследования представлены в табл. 1. Характеристики высоковязких масляных фракций даны в табл. 2.

Из приведенных данных нетрудно видеть, что как невязкие, так и вязкие продукты деструкции состоят исключительно из парафиновых углеводородов. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что и весьма высокомолекулярные фракции застывают при низких температурах и исключительно в виде стекол. Что касается промежуточных лигроино-керосиновых фракций (состоящих из додеканов — эйкозанов), то они застывают еще ниже (ниже — 90°) и также исключительно в виде стекол.

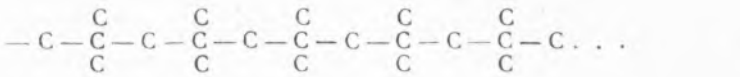
Таблица 1

Т. кип. фракций	Выход фракций в объемн. %	d_4^{20}	n_D^{20}	Данные анализа по спектрам Рамана
До 99°	14,6	—	—	
99—101,5°	11,6	0,6895	1,3920	
101,5—103,5°	24,0	0,7030	1,3945	Только 2,2,4-триметилпентан
105,5—105,5°	12,6	0,7055	1,3960	
105,5—106,5°	10,3	0,7074	1,3960	Преобладает 2,2,4-, в заметных количествах 2,3,4-
106,5—107,5°	8,3	0,7100	1,3970	
107,5—109°	5,0	0,7102	1,3975	
109—111°	9,3	0,7132	1,3995	Преобладает 2,3,4-

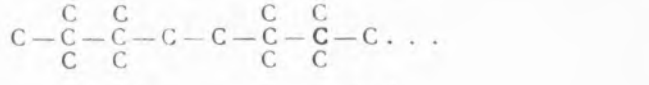
Таблица 2

Т. кип. фракции при 4 мм	d_4^{20}	Мол. вес	n_D^{20}	Анилиновая точка	Вязкость в °Е при 50°	Вязкость в °Е при 100°	Т. заст.
150—200°	0,824	339	1,4700	109	3,9	1,06	—65° стекло
200—250°	0,833	472,8	1,4765	113	13,4	6,6	—50° »
>250° (остаток)	0,8801	1020	1,4995	146	115,6	11,2	—27° »

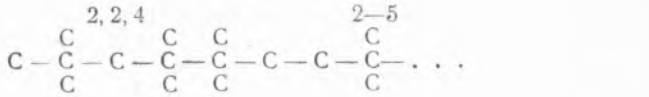
В прежних исследованиях полимеры изобутилена представлялись гипотетическими схемами (1), (2) и (3):



(1)

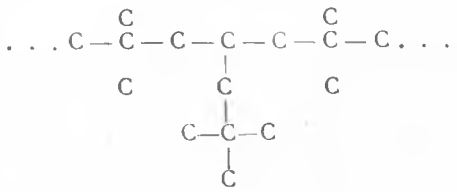


(2)



(3)

Полученные нами данные: отсутствие в изооктановой фракции 2,2,3,3-тетраметилбутана и 2,5-диметилгексана, повидимому, позволяют исключить схемы (2) и (3). Что касается схемы (1) — схемы линейной полимеризации изобутилена, — то она может быть дополнена схемой (4) — схемой кросс-полимеризации на формы, очевидно, отличающиеся низкими температурами застывания.



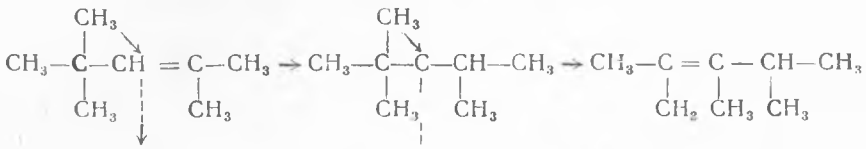
(4)

Как уже одним из нас ([4]) указывалось ранее, на основании исследований строения полимеров изобутилена, тетрамеры его должны состоять из следующих углеводородов: 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-неопентилгептена 3 и 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-гептаметилоненов 1 и 2.

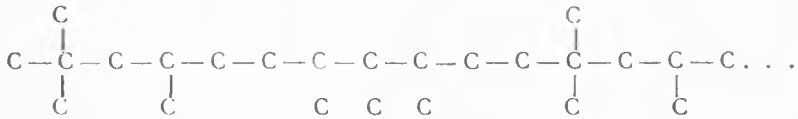
Известно также, что полимеризация изобутилена сопровождается реакциями изомеризации полимеров. В диизобутилене, получаемом полимеризацией над серной кислотой, кроме 2,2,4-триметилпентена, присутствуют 2,2,3-триметилпентен и 2,3,4-триметилпентен. Повышение температуры (горячая полимеризация) способствует повышению выхода 2,2,3-триметилпентена и соответственному снижению выхода 2,3,4-триметилпентена ([5]).

Констатация в октановой фракции гидрюров полимера изобутилена только 2,2,4-триметилпентена и 2,3,4-триметилпентена (в отношении примерно 5 : 1) свидетельствует, повидимому, о том, что низкотемпературная полимеризация изобутилена (над $AlCl_3$ при $-70°$), в отличие от высокотемпературной, способствует сдвигу изомеризации в сторону 2,3,4-триметилпентена.

Менее вероятным нам представляется образование последнего при деструкции под действием $\overset{+}{N}\overset{-}{i}H$ по схеме:



Таким образом, мы приходим к выводу, что структура полимеров изобутилена должна представляться не только схемами (1) и (4), но и (5):



(5)

Наличие фрагмента 2,3,4-триметилпентана, как известно, в отличие от 2,2,4-, застывающего в виде стекла, кроме того подтверждается и тем фактом, что димер триизобутилена (C_{24}), получаемый полимеризацией серной кислотой, имеет т. заст. $-37°$, тогда как соответственный гидрюр низкотемпературного полимера с молекулярным весом 339 (табл. 2) — 65°.

Выводы. 1. Точной фракционировкой и анализом по спектрам Рамана показано, что октановая фракция гидрюров, полученных при деструктивном гидрировании полимеров изобутилена, состоит только из 2,2,4-триметилпентана и 2,3,4-триметилпентана в отношении примерно 5 : 1. Определены физические свойства также и высокомолекулярных гидрюров продуктов деполимеризации.

2. На основании полученных данных уточнена структура полимеров изобутилена.

Поступило
6 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. M. Thomas, W. J Spark and K. Frolich, J. Am. Chem. Soc., **62**, 276 (1940). [2] Я. М. Слободин и Н. И. Матусевич, ЖОХ, **16**, 2077 (1946). [3] R. Schaad, Ind. Eng. Chem., **32**, 762 (1940). [4] А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения углеводородов, изд. АН СССР, 1947, стр. 148. [5] R. Glasgow and D Rossini, Ref., **25**, 93 (1946). [6] G. Egloff, Phys. Const. of Hydrocarbon, **1**, p. 53 (1939).