

Действительный член АН ЭССР П. К. КОГЕРМАН

## О КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА С ЕГО ДИМЕРОМ И С ЛИМОНЕНОМ

Классические исследования С. В. Лебедева (1) и его сотрудников в области полимеризации диеновых углеводородов заложили прочную основу этого важного раздела химии высокомолекулярных соединений.

Более детальное исследование химизма и кинетики термической полимеризации диеновых углеводородов, в частности 2,3-диметилбутадиена, обнаружило ряд новых фактов, дополняющих прежние концепции о химизме цепных реакций, протекающих при полимеризации диенов (2). Выяснение зависимости отношения димер: полимер от времени реакции вызвало необходимость исследования кинетики термической сополимеризации мономера и димера в процессе термической полимеризации (3).

Исследования С. С. Медведева и его сотрудников (4) выяснили закономерности сополимеризации многих непредельных углеводородов в эмульсии, а исследования А. А. Петрова (5) — поведение некоторых мономеров при термической сополимеризации.

В настоящей статье приведены данные по совместной термической полимеризации 2,3-диметилбутадиена с его димером и с лимоненом.

Диметилбутадиен синтезировали по методу Кириакидеса путем дегидрации пинакона с 48% HBr (2).

Свойства исходных соединений; а) 2,3-диметилбутадиен: т. кип. 68,6—69,1°;  $n_D^{20} = 1,4398$ ;  $d_4^{20} = 0,7267$ ;

б) димер, полученный при термополимеризации диметилбутадиена: т. кип. 82,9—83,4° (15 мм рт. ст.);  $n_D^{20} = 1,4808$ ;  $d_4^{20} = 0,8591$ ;

в) лимонен, препарат Кальбаума, перегнаный в вакууме в струе CO<sub>2</sub>; т. кип. 64,4—64,9° (15 мм рт. ст.);  $n_D^{20} = 1,4745$ ;  $d_4^{20} = 0,8451$ .

Опыты проводились в запаянных трубках из иенского стекла: длина 12 см, внутренний диаметр 19 мм, толщина стенок 1 мм. Ампулы до опытов промывались хромовой смесью, наполнение их происходило в атмосфере CO<sub>2</sub>.

Ампулы нагревались в автоклаве с электрическим обогревом. Колебание температуры ± 4°. В автоклав поместили около 25 мл ацетона для компенсации давления в трубках. Опыты проводились при температурах 150, 175 и 200°.

Продукты полимеризации разгонялись в колбе Клайзена с коническим дном, емкостью в 20 мл, снабженной колонкой Видмера длиной в 20 см.

Диаметр отгонялся от полимера в вакууме при 15 мм рт. ст. Состав исходной смеси: 1 часть мономера к 2 частям димера по весу, или 33,3% мономера и 66,7% димера. Свойства смеси:  $d_4^{20} = 0,8130$ ,  $n_D^{20} = 1,4695$ .

Данные о составе продуктов полимеризации приведены в табл. 1. В последнем столбце приведено для сравнения отношение димер: полимер для полимеризата чистого 2,3-диметилбутадиена.

Таблица 1

Состав продуктов сополимеризации 2,3-диметилбутадиена с его димером

Т-ра в °	Время в часах	Навеска в г	Мономер	Димер	Полимер	Димер: по- лимер	Измен. содерж. димера в % к исходн.	Димер: по- лимер диметил- бутадиена
			в вес. %					
150	0	—	33,3	66,7	—	—	—	—
150	12	9,75	27,2	54,0	18,8	2,88:1	-12,7	1,9:1
175	6	9,47	18,6	56,0	25,4	2,21:1	-10,7	1,9:1
175	12	8,73	13,5	64,5	22,0	2,93:1	-2,2	1,6:1
175	24	9,66	9,4	74,9	15,7	4,77:1	+8,2	—
200	6	8,66	9,1	71,6	19,3	3,71:1	+4,9	1:1
200	12	9,62	5,8	77,2	17,0	4,54:1	+10,5	—

Контрольные опыты с чистым димером показали, что в условиях данных опытов полимеризации димера не наблюдалось.

Из данных табл. 1 видно, что процент димера в полимеризате в некоторых случаях меньше, чем в исходной смеси. Так как в данных

Таблица 2

Состав продуктов сополимеризации диметилбутадиена с лимоненом при 175°

Время в часах	Навеска в г	Моно- мер	Димер	Поли- мер	Димер: по- лимер
		в вес. %			
0	—	53,4	46,6	—	—
48	8,3	6,0	20,5	73,5	0,28:1
72	10,8	4,6	46,3	49,1	0,94:1

условиях димер не полимеризуется, то можно объяснить уменьшение количества димера сополимеризацией его с мономером. При этом более низкая температура реакции способствует сополимеризации. В зависимости от времени реакции сополимеризация протекает при более коротких периодах или в начальной стадии реакции,

В зависимости от времени и температуры реакции отношение димер: полимер

для чистого 2,3-диметилбутадиена имеет максимум при 175°, но такого максимума в случае сополимеризации не наблюдалось. Полимер, полученный в этих опытах, оказался очень клейким и вязким веществом. Молекулярный вес, определенный криоскопически, в среднем равнялся 324.

Сополимеризацию 2,3-диметилбутадиена с лимоненом проводили по тому же методу, только при температуре 175° (ввиду малого количества чистого лимонена).

Исходная смесь содержала 2 моля диметилбутадиена на 1 моль лимонена, или 53,4 вес. % диметилбутадиена и 46,6 вес. % лимонена. Свойства смеси:  $d_4^{20} = 0,7781$ ,  $n_D^{20} = 1,4575$ .

Состав продуктов полимеризации приведен в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что отношение димер: полимер в случае сополимеризации с лимоненом меньше, чем в предыдущем случае, но увеличивается со временем полимеризации. В условиях наших опытов содержание димера в продукте сополимеризации меньше, чем в исходной смеси, что наблюдалось и при предыдущих опытах с димером.

диметилбутадиена Однако сополимеризация диметилбутадиена с лимоненом протекает легче, чем с его высшим гомологом, димером диметилбутадиена (диметилдиментеном).

На основании полученных экспериментальных данных были вычислены константы скорости реакции сополимеризации по уравнению реакции первого и второго порядка. Данные приведены в табл. 3. Для сравнения приведены константы скорости реакции полимеризации для чистого диметилбутадиена.

Таблица 3

Сравнительные константы скоростей реакции сополимеризации и чистого диметилбутадиена

Т-ра в °	Время в мин.	Полимери- зат в %	x	a - x	$K \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{x}{a(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$	
						для сополимери- зации	для чистого димера
150	720	72,8	6,1	27,2	$279,2 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$5,47 \cdot 10^{-6}$
175	360	81,4	14,7	18,6	$1622 \cdot 10^{-6}$	$66,17 \cdot 10^{-6}$	$89,92 \cdot 10^{-6}$
175	720	86,5	19,8	13,5	$1252 \cdot 10^{-6}$	$61,06 \cdot 10^{-6}$	$138,7 \cdot 10^{-6}$
175	1440	90,6	23,9	9,4	$878,2 \cdot 10^{-6}$	$53,03 \cdot 10^{-6}$	—
200	360	90,9	24,2	9,1	$3603 \cdot 10^{-6}$	$221,9 \cdot 10^{-6}$	$603,5 \cdot 10^{-6}$
200	720	94,2	27,5	5,8	$2425 \cdot 10^{-6}$	$197,4 \cdot 10^{-6}$	—

Сравнивая константы скорости сополимеризации диметилбутадиена и его димера с константами для чистого диена, видим, что в последнем случае константы в общем выше и разница увеличивается с температурой. Однако при 150° константа скорости сополимеризации немного выше, чем константа полимеризации чистого диена, что подтверждает вышеупомянутую закономерность: сополимеризация протекает при более низких температурах.

Таким образом, при термополимеризации диеновых углеводородов химизм реакции сложнее, чем предполагали на основании упрощенных схем цепной реакции: здесь параллельно протекает несколько реакций, а суммарно они лучше отвечают уравнению реакции второго порядка, чем первого.

Считаю приятным долгом выразить благодарность А. Виркоя за некоторые дополнительные опыты по сополимеризации.

Институт химии  
Академии наук ЭССР

Поступило  
15 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Лебедев, ЖРХО, 45, 1249 (1913). <sup>2</sup> П. К. Когерман, Докл. Об-ва естествоисп. при Тартуск. ун.-те, 41, 3/4 (1934). <sup>3</sup> П. К. Когерман, О полимеризации диеновых углеводородов с изолированной системой двойных связей, изд АН ЭССР, 1950. <sup>4</sup> П. М. Хомиковский, Е. В. Заболожская и С. С. Медведев, Исследование в области высокомолек. соединений, изд. АН СССР, 1949, стр. 53. <sup>5</sup> А. А. Петров и Р. А. Шляхтер, ДАН, 75, 703 (1950).