

В. А. ГОЛУБЦОВА

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЛИИЗБУТИЛЕНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 23 IV 1952)

Работая над применением полиизобутилена, мы встретились с необходимостью превращения высокомолекулярного полиизобутилена в полимер со средним молекулярным весом 3 000—15 000.

С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский<sup>(1)</sup>, пропуская полимеры изобутилена через слой флорида при 200° или перегоняя их с флоридом, наблюдали, что димер разлагается, образуя мономер; пентомер давал мономер, димер и тример, а высшие полимеры давали также мономер, димер и тример. Эти опыты показывают, что распад полимера полиизобутилена при действии температуры и флорида идет с разрывом цепи молекулы на малые отрезки и, очевидно, происходит по концам цепи.

Мы провели термическое расщепление двух полимеров изобутилена со средним молекулярным весом 77 000 и 107 000 и нашли, что нагрев полиизобутилена в стекле и металле в отсутствие других веществ приводит к тепловому распаду цепей молекул на более мелкие, вплоть до мономера. Такое расщепление протекает с большой скоростью при температурах 270—290°. Продолжительность тепловой обработки имеет также большое значение.

Молекулярный вес полиизобутилена в процессе прогрева при 290° уменьшается (см. рис. 1). Наклон кривой для первых часов прогрева более крутой, чем для последующих, что указывает на более резкое уменьшение молекулярного веса полимера в начальной стадии прогрева.

При тепловом расщеплении образуется очень мало летучих низкомолекулярных углеводородов, особенно в начальный период прогрева. Так например, полиизобутилен с молекулярным весом 77 000, расщепленный до молекулярного веса 29 000, выделяет летучих низкомолекулярных углеводородов только 0,9% от веса взятого

полимера. При расщеплении полиизобутилена до 12 900 количество летучих составляет 4,7% от взятого полимера. Следовательно, количество низкомолекулярных продуктов растет с увеличением времени прогрева и уменьшением молекулярного веса расщепленного полиизобутилена.

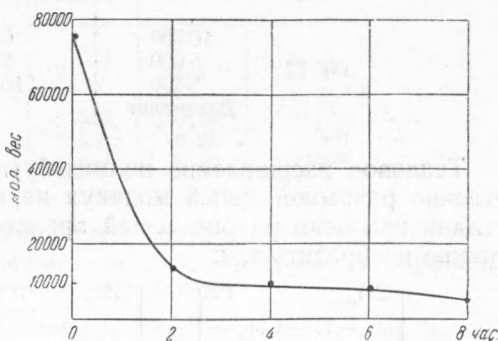


Рис. 1

Температуры кипения у летучих продуктов, полученных при расщеплении полиизобутилена по одному и тому же режиму, мало отличаются друг от друга (см. рис. 2). Начальная температура кипения у образца 1 значительно ниже, чем у образцов 2 и 3.

Образец 1 получен от полиизобутилена, расщепление которого доведено до среднего молекулярного веса 3 400. Образцы 2 и 3 взяты от полиизобутилена, расщепленного до молекулярного веса, соответственно, 12 900 и 13 000.

Следовательно, летучие продукты, полученные от полиизобутилена, расщепленного до меньшего молекулярного веса, содержат вещества с

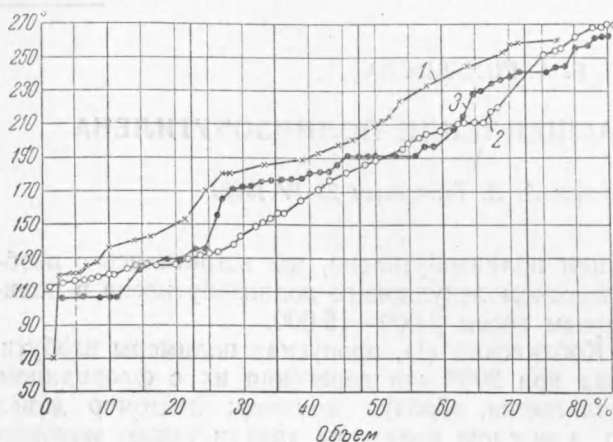


Рис. 2. Кривая перегонки десиллата, полученного при расщеплении полиизобутилена. Кривые 1, 2, 3 соответствуют разным образцам

более низкой температурой кипения. Однако начальная т. кип. 70° показывает, что и здесь эта температура соответствует кипению тримера, а в других случаях — полимерам более высоким, чем тример.

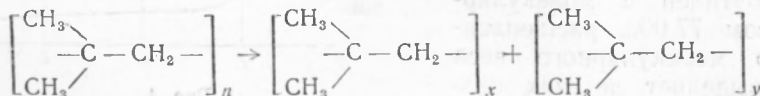
Состав летучих низкомолекулярных продуктов расщепления полиизобутилена судя по их температурам кипения (см. рис. 2), показывает, что разрыв на концах цепей молекул идет не с отрывом мономера, а главным

образом, с отрывом низкомолекулярных полимеров. При тепловом расщеплении полиизобутилена резко возрастает иодное число продуктов (см. табл. 1). Это показывает, что образующиеся в процессе теплового расщепления молекулы полиизобутилена содержат двойные связи.

Таблица 1

Мол. вес полиизобутилена	Продолжит. прогрева в часах	Иодное число
10 700	0	9,06
5 000	8	20,34
3 400	10	36,87
Дестиллат		163,7

Тепловое расщепление полиизобутилена сопровождается преимущественно разрывом цепей молекул на отрезки, и, очевидно, в начальной стадии прогрева разрыв цепей происходит в средних частях цепей. Это можно изобразить так:



В незначительном числе случаев имеет место разрыв на концах цепей. Однако по мере увеличения времени прогрева и уменьшения среднего молекулярного веса расщепленного полиизобутилена, наряду с разрывом цепей в средних частях молекулы, увеличивается число обрывов цепей на ее концах.

## Экспериментальная часть

Расщепление полиизобутилена проводилось по следующей методике. В стеклянную пробирку высотой 200 мм, диаметром 40 мм, снабженную наклонным холодильником и приемной колбой, загружалось небольшими кусочками 250 г полиизобутилена со средним молекулярным весом 77 000 (или 107 000). Пробирка помещалась в цилиндрическую печь. Размешивание осуществлялось стеклянной мешалкой, сидящей на оси маленького мотора с числом оборотов до 3000 в минуту; мешалка применялась при расщеплении не непрерывно. Отсчет времени расщепления начинался с температуры 285°, которая достигалась через 30 мин. прогрева. Средняя температура опыта поддерживалась  $285 \pm 5^\circ$ ; колебания температуры за время проведения опыта  $\pm 5^\circ$ . Через каждые 2 часа прогрева брались пробы полиизобутилена и определялся средний молекулярный вес вискозиметрическим способом.

При расчете значение  $K_M$  принималось равным  $1,0 \cdot 10^{-4}$ .

Зависимость степени расщепления от продолжительности прогрева полиизобутилена в стеклянной колбе при  $285 \pm 5^\circ$  приведена в табл. 2.

Таблица 2

Продолжит. нагрева в часах	Концентр. раствора в осн. молях	Относит. вязкость	$\zeta$	Средн. мол. вес
Исходн. продукт	0,154	2,178	7,7	77 000
2	0,242	1,229	1,37	13 000
2	0,207	1,198	0,960	9 600
2	0,257	1,211	0,800	8 000
2	0,331	1,161	0,480	4 800

Расщепление в железной колбе с мешалкой с числом оборотов 60 в минуту при загрузке полиизобутилена 800 г и средней температуре 280° дало картину, аналогичную полученной в стеклянной пробирке. Результаты одного из таких опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Продолжит. нагрева в часах	Концентр. раствора в осн. молях	Относит. вязкость	$\zeta$	Средн. мол. вес
Исходн. продукт	0,154	2,178	7,7	77 000
2	0,181	2,052	0,07	10 700
2	1,700	1,852	0,50	5 000
2	1,813	1,621	0,34	3 400

Процесс расщепления сопровождается образованием небольшого количества летучих низкомолекулярных веществ, которые собирались в колбе с помощью шестишарикового холодильника.

Поступило  
8 III 1952

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, 61, 2175 (1929); 63, 103, 1432 (1930).