

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 флоридина⁽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 эффективно 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%⁽⁵⁾.

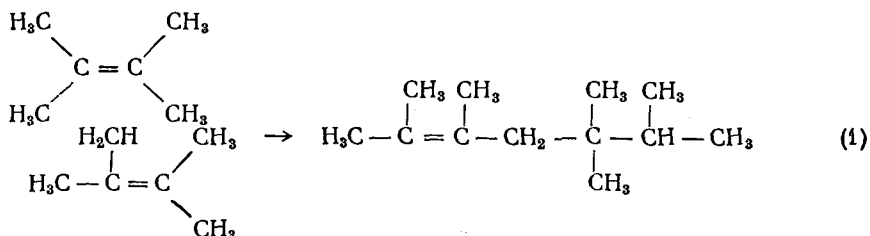
** Тетраметилэтилен и метилизопропилэтилен были нам любезно предоставлены Л. В. Петровой и А. П. Мещеряковым, которым мы выражаем искреннюю признательность.

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

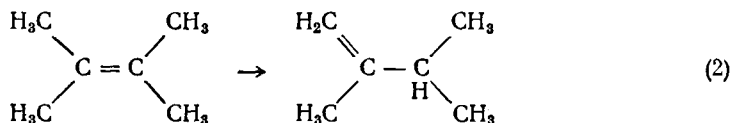
(7)). Выгруженный прозрачный продукт характеризовался повышенным коэффициентом преломления (n_D^{20} 1,4205). При отгонке исходного мономера (80% от загрузки) на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок было обнаружено весьма небольшое количество (несколько капель) низко кипящих продуктов (фракция 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).

метилэтилена. За 3 часа было получено свыше 20% полимеров, в которых, 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 предварительную 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⁾. Других 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 температур и давлений изложены ранее ⁽⁸⁾. Вещество в количестве 0,3—0,4 г помещалось в свинцовую ампулу; последняя запаивалась, и в утолщенную верхнюю часть ее помещался «горячий» спай дифференциальной термодпары. Канал мультипликатора заполнялся смесью *n*-пентана и изопентана. Измерение давления производилось при помощи манганинового манометра, помещенного в холодной зоне канала мультипликатора.

Опыт № 1. Давление 23000 атм.; температура 280±5°; продолжительность 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 углеводородов.

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% ненасыщенных углеводородов.

Рассмотрение изложенных результатов опытов приводит к следующим выводам о влиянии сверхвысокого давления на полимеризацию тетраметилэтилена.

1. Скорость полимеризации увеличивается. При давлении 200 атм. за 50 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% полимера представляли собой димер, а оставшиеся 25% имели средний молекулярный вес 248 (тример). При давлении 27000—27500 атм. средний 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 характеризуются низкими бромными числами, соответствующими содержанию 33—38% ненасыщенных углеводородов. В то же время полимеры, полученные при давлении 200 атм. характеризуются бромными числами, соответствующими 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 образоваться 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 H. 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. B. McKinley, D. R. Stevens, W. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1455 (1945).

* Аналогично циклизации димера изобутилена в 1,1,3-триметилциклопентан (⁹).