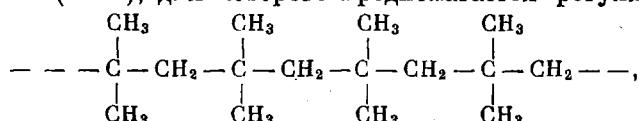


678.742

К ВОПРОСУ О РЕГУЛЯРНОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Я. М. Слободин, Н. И. Матусевич

В предыдущем сообщении [1] было показано, что технический полизобутилен (ПИБ), для которого предполагается регулярная структура



при термической деполимеризации претерпевает распад по четвертичным углеродам — углеродным связям [2] с образованием как изобутилена, так и его низкомолекулярных полимеров от димера до гексамиера включительно. Одновременно происходит образование углеводородов с нечетным числом углеродных атомов в цепи. Деполимеризация сопровождается частичным перераспределением водорода, в результате чего среди жидких продуктов деполимеризации обнаруживаются парабены и диолефины соответствующей структуры. Эти данные согласуются с закономерностями, установленными Лебедевым с сотр. [3—6] для низкомолекулярных полизобутиленов и полизоамиленов.

При термической деполимеризации высокомолекулярного ПИБ, которая хорошо протекает при 325—340°, получается 51% газообразных углеводородов и 49% низкомолекулярных жидкых продуктов, кипящих в интервале от 25° при 760 мм до 180° при 5 мм. Газообразные продукты представляют собою смесь изобутилена (97%) и изобутана (3%). Низшие гомологи и водород не были обнаружены. Из жидкого конденсата было выделено 1,3% низкокипящей фракции (25—50°), содержащей, кроме растворенного изобутилена, некоторое количество изопентана. Более высококипящие фракции содержали углеводороды: C₈ — 33,7%, C₁₂ — 36,9%, C₁₆ — 17,2%, C₂₀ — 4,3%, C₂₄ — 6,7%.

Для характеристики структуры углеродной цепи ПИБ существенное значение имеет изучение состава димерной фракции.

В результате многократных разгонок была выделена смесь димеров изобутилена — 2,2,4- trimетилпентена-4 и 2,2,4- trimетилпентена-3. Исследованием спектров комбинационного рассеяния установлено, что соотношение между 2,2,4- trimетилпентеном-3 и 2,2,4- trimетилпентеном-4 составляет 1 : 2,5 [7] и примерно соответствует соотношению этих димеров в смеси, получающейся при полимеризации изобутилена серной кислотой по Бутлерову [8]. Спектры комбинационного рассеяния смеси димеров и отдельных изомерных дизобутиленов приведены в таблице.

Смесь димеров обладала следующими свойствами: т. кип. 97—104°, мол. вес 112,3, d₄²⁰ 0,7256, n_D²⁰ 1,4130, MR_D 38,59, поверхностное натяжение 20,45 дин/см, параход 329,1. Вычисленные для C₈H₁₆ данные составили: мол. вес 112; MR_D 38,68; параход 335.

Большой интерес представила фракция с т. кип. 115—167°. Этот температурный интервал отвечает промежуточной фракции между димерами

и тримерами изобутилена. Вымораживанием и последующими перегонками из этой фракции было выделено вещество с т. пл. $+8^\circ$, оказавшееся чистым диизокротилом. Содержание его составило $\sim 1,5\%$ от веса жидких продуктов термической деполимеризации ПИБ.

Спектры комбинационного рассеяния димеров изобутилена

Смесь димеров при деполимеризации полизобутилена	Смесь димеров при полимеризации изобутилена серной кислотой	2,2,4-Три-метилпентен-4 [10]	2,2,4-Три-метилпентен-3 [10]	Смесь димеров при деполимеризации полизобутилена	Смесь димеров при полимеризации изобутилена серной кислотой	2,2,4-Три-метилпентен-4 [10]	2,2,4-Три-метилпентен-3 [10]
—	—	124(4Ш)	133(2Ш)	1103(2)	1100(1)	1101(2)	—
168(1)	171(0)	—	—	1152(5)	1152(3)	1155(8)	1159(4)
198(1)	193(1)	190(2)	202(2)	1197(5)	1198(3)	1207(6)	1204(6)
290(2)	289(1)	294(4)	300(2)	1238(5)	—	1240(10)	—
314(2)	328(1)	315(4)	327(8)	1258(1)	—	1268(2)	1257(4)
374(2Ш)	383(1)	387(4)	—	1292(1)	1292(1)	1297(2)	—
451(1)	—	461(2)	—	1325(1)	1328(1)	1328(2)	—
506(2)	—	—	—	1353(1)	—	1357(4)	—
560(4)	560(2)	561(10)	506(2)	1384(5)	1384(2)	—	1386(10)
683(5)	682(3)	685(15)	568(8)	1410(6)	1404(3)	1413(15)	—
763(8)	763(3)	765(20)	760(20)	1449(10Ш)	1448(7)	1450(12Ш)	1450(15)
823(4Ш)	825(2)	829(6)	820(4)	—	—	—	1466(8)
890(3)	—	894(4)	—	1648(10)	1644(5)	1648(15)	—
909(3)	906(3)	910(8)	—	1668(4)	1668(2)	—	1667(15)
—	—	—	—	2868(7)	2863(5)	—	—
931(4)	931(3)	936(8)	924(10)	2909(10)	2907(10)	2906(6)	2903(10)
986(5)	982(0)	—	940(2)	2957(10)	2960(8)	2947(10Ш)	2948(15Ш)
—	—	999(2)	—	—	—	2996(10)	3000(15Ш)
1025(1)	—	—	1027(4)	—	—	3021(10)	—
1048(1)	—	1049(2)	—	3081(3)	3080(3)	—	—
1075(2)	—	—	1071(6)	—	—	—	—

Примечание: Ш — широкая.

Свойства углеводорода: т. кип. $130-135^\circ$, т. пл. $+8^\circ$, d_4^{20} 0,7693, n_D^{20} 1,4637, MR_D 41,05, экзальтация MR 2,84, поверхностное натяжение σ — 22,64 дин/см, параход Р — 328,6. Элементарный анализ: найдено %: C — 87,13, H 12,83. Гидрогенизация: 0,4907 г вещества, затрачено водорода 192 мл (0° , 760 мм); вычислено 200 мл Н₂.

Вычислено, %: C 87,27, H 12,73. MR 38,21; Р 323,2.

(Литературные данные для диизокротила: т. кип. $134-135^\circ$ [10], 132— 134° [11,13], т. пл. 0° — $14,5^\circ$ [10,12], d_4^{20} 0,7726 [10], 0,7646 [12], n_D^{20} 1,4796 [12]).

На воздухе углеводород быстро мутнеет вследствие окисления, что также совпадает с литературными данными. При действии спиртового раствора сернистого газа образовался осадок полимерсульфона, что характеризует углеводород как сопряженный диен.

Наличие среди продуктов деполимеризации ПИБ диизокротила установлено нами впервые. Это согласуется с данными Томас и Фролиха [2], которые, характеризуя продукты деполимеризации ПИБ, выделили фракцию с т. кип. $110-115^\circ$ и пришли к заключению, что она представляет собою 2,5-диметилгексен-2. Дробным вымораживанием фракции углеводородов с т. кип. $115-167^\circ$ нами, кроме диизокротила, были выделены кристаллы с т. пл. $-4-3^\circ$. При окислении этих кристаллов хромовой смесью были получены кислоты: изовалериановая, уксусная и муравьиная, которые переводились в серебряные соли и анализировались.

Найдено Ag, %: I 51,35; II 64,69.

Вычислено Ag, %: C₆H₉O₂Ag 51,62; C₂H₄O₂Ag 64,63.

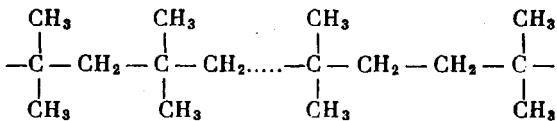
Муравьиносеребряная соль определена по разложению при нагревании на кипящей водяной бане.

Соотношение кислот $C_5H_{10}O_2 : C_2H_4O_2 : CH_2O_2 = 1 : 8 : 5,5$.

Кроме того, выделено небольшое количество ацетона и ацетальдегида.

Полученные данные показывают наличие в исследованной фракции смеси диизокротила и 2,5-диметилгексена-2. Общее содержание этих соединений составляет 4,3% от веса конденсата или 2,1% от веса исходного полизобутилена.

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что при термическом разложении ПИБ, наряду с димерами, в которых молекулы изобутилена связаны по принципу «голова с хвостом», были выделены продукты, которые могли образоваться в результате наличия в полимере звеньев, в которых молекулы изобутилена связаны по принципу «хвост с хвостом»



Выводы

1. Изучены продукты термической деполимеризации полизобутилена.
2. Показано, что деполимеризация сопровождается частичным диспропорционированием водорода. Это приводит к образованию, наряду с олефинами, соответствующих парафинов и диолефинов.
3. Соотношение димеров изобутилена, образующихся при деполимеризации полизобутилена, примерно соответствует составу димеров, образующихся при полимеризации изобутилена серной кислотой.
4. Среди димерных продуктов деполимеризации полизобутилена установлено наличие диизокротила и 2,5-диметилгексена-2.
5. Технический полизобутилен содержит не менее 2,1% звеньев, нарушающих регулярность строения его цепей.

Северо-западный заочный
политехнический институт
Ленинград

Поступила в редакцию
30 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Слободин, Н. И. Матусевич, Ж. общ. химии, 16, 2077, 1946.
2. R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. K. Frölich, J. Amer. Chem. Soc., 62, 276, 1940.
3. С. В. Лебедев, И. А. Виноградов-Волжинский, ЖРХО, 60, 2175, 1928.
4. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРХО, 61, 2175, 1929; 62, 1050, 1930.
5. С. В. Лебедев, И. А. Лившиц, Ж. общ. химии, 4, 13, 1934.
6. С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман, Ж. общ. химии, 5, 1595, 1935.
7. Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон, Я. М. Слободин, Ж. физ. химии, 25, 504, 1951.
8. А. М. Бутлеров, ЖРХО, 5, 187, 302, 1873; 8, 279, 351, 1876; 9, 38, 1877; 11, 197, 1879; 14, 199, 1882.
9. D. Rank, F. Bordnagel, J. Chem. Phys., 3, 248, 1935.
10. С. А. Пржибытек, ЖРХО, 20, 506, 1888.
11. А. Е. Фаворский, Prakt. Chem. [2], 44, 228, 1891.
12. С. Ргевост, С. Р., 184, 1460, 1927.
13. З. А. Погоржельский, ЖРХО, 30, 997, 1899.

REGULARITY OF THE STRUCTURE OF POLYISOBUTYLENES

Ya. M. Slobodin, N. I. Matusevich

Summary

A study of the thermal degradation products of polyisobutylene has shown that the polymer chain contains units due largely to head to tail junction of isobutylene molecules. In addition we have established the presence of diisocrotil and 2,5-dimethylhexene-2 among the degradation products. The amount of these hydrocarbons leads to the conclusion that the polyisobutylene chain contains not less than 2.1% of tail to tail isobutylene units.