

УДК 678.01:54+678.742

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО
КАУЧУКА

I. УГЛЕВОДОРОДЫ С₂—С₆ В ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ СКЭП

Я. М. Слободин, В. Е. Майорова, А. М. Смирнова

В 1932 г. Лебедев [1] писал: «Явления полимеризации и деполимеризации резко разграничить не всегда бывает возможно, так как в идеале процесс полимеризации является обратимым и полимеризация и деполимеризация — не два самостоятельных процесса, а части одного сложного. В сравнительно небольшом числе случаев деполимеризация протекает гладко с образованием только исходных мономеров. Чаще же всего процесс осложняется побочными реакциями». Тесную связь между полимеризацией и деполимеризацией отмечают позднее и другие авторы [2]. Изучение процессов деструкции полимеров имеет очень большое значение для выяснения структуры полимеров, не содержащих кратных связей и активных функциональных групп, так как общепринятые методы изучения строения, как например, озонолиз, окисление, гидролиз и т. п., не могут быть использованы в этих случаях. Более того, многие физические методы исследования не всегда позволяют получить существенные указания на последовательный порядок чередования отдельных структурных элементов в них.

Установлено, что полимерные цепи, не содержащие заместителей или подвижный водород, как например, полиэтилен, при термической деструкции распадаются на сравнительно большие осколки и почти не образуют мономеров, тогда как сильно разветвленные полимерные цепи распадаются с образованием значительных количеств исходных мономеров и низкомолекулярных полимерных форм. Примером этого рода является полизобутилен [3].

Детальное изучение структуры низкомолекулярных продуктов термической деструкции полизобутилена показало, что распад цепи происходит почти исключительно по четвертичным углеродным атомам. Образующиеся низкомолекулярные формы сохраняют структурные элементы, характерные для полимерной цепи [4—7].

Полимерные цепи, содержащие третичные углеродные атомы, по склонности распада должны занимать промежуточное положение между полиэтиленом и полизобутиленом [8].

В настоящей работе приведены данные о составе и строении углеводородов С₂—С₆, образовавшихся при термическом разложении этиленпропиленового синтетического каучука (СКЭП), полученного сополимеризацией эквимолекулярных количеств этилена и пропилена на катализаторе Циглера *.

* СКЭП был нам предоставлен И. А. Лившицем, за что приносим ему свою благодарность.

Деструкция осуществлялась нагреванием полимера в колбе Вюрца. Летучие продукты конденсировали в холодильнике, газы собирали в газометре. Разжижение СКЭП начинается уже при 170° , начало газообразования и конденсация летучих продуктов — при 235° ; разложение практически заканчивается при 360° . Таким образом, деструкция СКЭП происходит при более низких температурах, чем деструкция полиэтилена [9—10]. Всего было подвергнуто разложению свыше 1 кг полимера. Выход конденсата составлял 93,66%, газа 5,20%; углистый остаток в колбе составлял 1,14%.

Таблица 1
Углеводороды C_2-C_4 продуктов деструкции СКЭП

Углеводород	Содержание в газе, об. %	Выход от взятого СКЭП, вес. %
Этан + этилен	33,9	1,25
Пропан	15	0,81
Пропилен	18,9	0,98
Изобутилен	2,7	0,18
Бутан + бутилен	14,75	0,99
Бутадиен	14,75	0,99
Итого	100,00	5,20

Таблица 2
Первичная перегонка продуктов деструкции

Фракция	Пределы кипения	Выход, г	Выход от веса СКЭП, %
1	До 100°	55,68	5,11
2	$100-150^{\circ}$	111,48	10,19
3	$150-200^{\circ}$	124,55	11,39
4	$200-250^{\circ}$	132,06	12,08
5	Выше 250°	600,24	54,89
Итого		1024,21	93,66

Качественный и количественный состав газообразных продуктов деструкции устанавливали методом газожидкостной хроматографии. Детектирование производили по теплопроводности.

Результаты приведены в табл. 1.

Жидкие продукты деструкции были подвергнуты перегонке с отбором широких фракций (табл. 2).

Так как задача настоящего исследования ограничивалась установлением состава низкомолекулярных углеводородов (до C_6), фракция 1 была подвергнута ректификации на колонке эффективностью около 20 теоретических тарелок. В интервале $32-100^{\circ}$ было отобрано 20 фракций. Каждую фракцию характеризовали методом газожидкостной хроматографии. Суммарные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Кроме того, было показано, что во фракциях содержится смесь *цис*- и *транс*-пипериленов с преобладанием *цис*-изомера. Соотношение *цис*- : *транс*- составляло 2 : 1.

Рассмотрение приведенных в табл. 3 данных показывает, что среди углеводородов C_5 присутствуют изомеры с нормальной цепью углеродных атомов и главным образом с боковой метильной группой. Наличие 2-метилбутена-2 объясняется легкой изомеризацией

2-метилбутена-1 и можно, таким образом, полагать, что он является вторичным продуктом.

Среди углеводородов C_5 сумма изомеров с разветвленной цепью в 4,7 раза превышает сумму изомеров с нормальной цепью углеродных атомов.

Как видно из данных табл. 4, набор индивидуальных углеводородов C_6 менее обширен, чем C_5 . Преобладают углеводороды с нормальной цепью углеродных атомов. Не были обнаружены изомеры с метильной группой в положении 3. В составе исследованных фракций отсутствовали углево-

Таблица 3
Состав углеводородов C_6

Углеводород	Выход от веса СКЭП, %
н-Пентан	0,05
Пентен-1	0,05
2-Метилбутан	0,37
2-Метилбутен-1	0,06
2-Метилбутен-2	0,14
Изопропен	0,04
Пиперилен	0,03
Итого	0,74

дороды с сопряженными связями. Не найдены углеводороды полиметиленового ряда.

Переходя к вопросу о механизме термической деструкции СКЭП, следует принять, что вначале образуется свободный радикал типа [13] $\sim \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2$, который затем либо диспропорционирует с другим таким же радикалом, образуя насыщенный и ненасыщенный (или сопряженный) углеводороды с одинаковым углеродным скелетом, либо активный центр радикала перемещается в другое место цепи, что при последующем распаде приводит к образованию парафинов, олефинов и диолефинов с более короткими цепями, чем исходный радикал

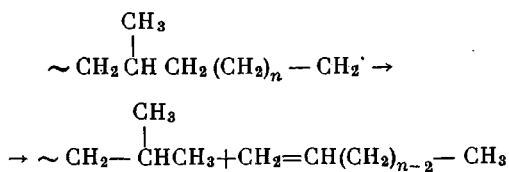


Таблица 4
Состав углеводородов С₈

Углеводород	Выход от веса СКЭП, %
н-Гексан	0,13
Гексен-1	0,53
2-Метилпентан	0,06

Подтверждением правильности такой схемы может служить отмеченное выше первичное образование α -олефинов.

Первичное образование свободных радикалов в какой-то мере обусловлено, кроме всего, влиянием остатков катализатора полимеризации, содержащихся в СКЭП. Так, нами было замечено, что добавление новой порции полимера в колбу, содержавшую остатки от предыдущего опыта, приводило к более быстрому протеканию процесса деструкции.

Из приведенных данных следует, что присутствие в полимерной цепи СКЭП третичных углеродных атомов приводит к понижению температуры деструкции, по сравнению с полиэтиленом, и дает примерно в 100 раз более высокие выходы мономеров [11].

Образование при деструкции углеводородов с нормальной целью углеродных атомов (C₂, C₄, C₆) указывает, что между звеньями пропилена в СКЭП находятся одно, два и три звена этилена, что согласуется с результатами исследования ИК-спектров этиленпропиленового сополимера [12].

Наличие ничтожных количеств изобутилена позволяет считать, что в полимерной цепи СКЭП в очень небольшой доле могут содержаться звенья непосредственно связанных между собой молекул пропилена, соединенных по принципу «хвост к хвосту». Однако не исключено, что изобутилен образовался в результате распада разветвленных цепей.

Выводы

1. Проведена деструкция СКЭП.
2. Установлен качественный и количественный состав углеводородов С₂ — С₆ продуктов деструкции методом газожидкостной хроматографии.

Северо-западный заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
1 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, Лениздат, 1934 г.
2. R. Mesrobian, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 67, 785, 1945.
3. R. D. Snow, F. E. Frey, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2417, 1943.
4. Я. М. Слободин, Н. И. Матусевич, Ж. общ. химии, 16, 2077, 1946.
5. Я. М. Слободин, Н. И. Матусевич, Высокомолек. соед., 5, 774, 1963.
6. Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон, Я. М. Слободин, Докл. АН СССР, 75, 697, 1950.

7. Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон, Я. М. Слободин, Ж. физ. химии, 25, 504, 1951.
8. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
9. H. H. G. Jellinek, J. Polymer Sci., 4, 13, 1949.
10. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
11. K. Simha, Trans. N. Y. Acad. Sci., 14, 151, 1952.
12. J. van Schooten, E. W. Duck, R. Berkenbosch, Polymer, 2, 357, 1961.
13. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.

THERMAL DEGRADATION OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER

I. C₂—C₆ HYDROCARBONS AMONG THE THERMAL DEGRADATION PRODUCTS

Ya. M. Slobodin, V. E. Maiorova, A. M. Smirnova

Summary

The thermal degradation of SKEP has been carried out and the composition and structure of C₂—C₆ hydrocarbons have been determined. The gaseous products and the C₅—C₆ fractions of liquid hydrocarbons have been completely characterized. Based on the results obtained, it has been concluded that SKEP prepared by copolymerization of equimolar quantities of ethylene and propylene on Ziegler type catalysts, possess propylene units separated by one, two or three ethylene units. Propylene units directly linked by the tail to tail principle may be present in very small amount. A possible mechanism for the degradation of SKEP has been presented.