

3996-30/301 et al.

148

003874

DIE PHYSIKALISCHEN KONSTANTEN DER

POLYMERISATIONSPRODUKTE UNGESAETTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE

DIE PHYSIKALISCHEN KONSTANTEN DER
POLYMERISATIONSPRODUKTE UNGESAETTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE

VON
H. I. Waterman und J. J. Leendertse

Einleitung

Seit einigen Jahren haben Polymerisationsprodukte ständig an technischer Bedeutung gewonnen, d.h. zur Herstellung von synthetischen Schmierölen¹⁾. Eine eingehendere Untersuchung der betreffenden physikalischen Konstanten ist also notwendig. Eine solche Untersuchung hat nicht nur technische Bedeutung, sondern auch einen rein wissenschaftlichen Wert.

Die Struktur der Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische ist in Verbindung mit anderen physikalischen Konstanten, z.B. der Viskosität, zu untersuchen. Für gewisse Kohlenwasserstoffgemische²⁾ ist schon eine Beziehung zwischen der chemischen Struktur (mehr oder weniger cyclischen Charakters) und einigen physikalischen Konstanten - z.B. mittleres Molekulargewicht, spezifische Refraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ und Anilinpunkt - bekannt.

Die zuletzt genannte Beziehung kann zur Durchführung der Absicht des Verfassers von Nutzen sein, nämlich um die physikalischen Konstanten, wie z.B. die Viskosität, aus anderen physikalischen Daten oder aus der chemischen Struktur vorherzusagen.

Bei dieser Untersuchung ist es von Wichtigkeit, zufällige

Verunreinigungen auszuschalten. Es ist nämlich sehr wohl bekannt, daß der Einfluß eines nur kleinen Prozentsatzes an Verunreinigungen auf die Viscosität recht bedeutsam werden kann. Es empfiehlt sich daher, systematisch Gruppen von Kohlenwasserstoffgemischen gleicher Natur in Betracht zu ziehen; auf diese Weise läßt sich der Einfluß der Verunreinigungen ausschalten.

Die Natur der in der Untersuchung verwendeten Produkte

Bei der Untersuchung gelangte eine Reihe von n-2-Pentenpolymeren zur Verwendung, die man bei 0° C mit AlCl_3 als Katalysator gewonnen hatte ³). Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in eine Reihe von Fraktionen aufgespalten, wobei für jede Fraktion die physikalischen Konstanten n_D^{20} , d_4^{20} , $\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, Anilinpunkt, mittleres Molekulargewicht vor und nach der Hydrierung bestimmt wurden. Die Schlußfolgerung aus diesen Konstanten ergab, daß die Fraktionen cyclischen Charakter aufwiesen und in ihren Eigenschaften nicht ganz paraffinisch waren.

Die aus der n-2-Pentenpolymerisation erzielten Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen verglichen, die man aus einer Reihe von Isobutenpolymeren erzielte, die durch die Polymerisation von Isobuten mit Al_2O_3 -auf-Silicagel als Katalysator bei einer Höchsttemperatur von 40° C anfielen ⁴). Aus den physikalischen Konstanten vor und nach der Hydrierung wurde auf eine rein paraffinische Natur der Fraktionen geschlossen.

Methode der Viscositätsbestimmung

Für jede Fraktion des n-2-Penten- und Isobutenpolymerisationsprodukts wurde die Viscosität bei 20°, 40°, 60° und 80° C

mit dem Wi-Oswald-Viscosimeter bestimmt. Die Versuche wurden nach den Vorschriften der "British Engineering Standard Association" durchgeführt ⁵⁾. Die bei der Untersuchung herrschenden Bedingungen waren derart, daß die Berichtigung in Bezug auf kinetische Energie nicht immer vernachlässigt werden konnte. Für die in unseren Versuchen verwendeten Viscosimeter wurden folgende Berechnungsformeln für die Viskosität (in Poises) ermittelt:

$$1a) \eta = 0,0000334 \varrho t - \frac{0,03 \varrho}{t}$$

$$2a) \eta = 0,000672 \varrho t - \frac{0,03 \varrho}{t}$$

$$3a) \eta = 0,00316 \varrho t - \frac{0,05 \varrho}{t}$$

$$1(\text{Besa}) \eta = 0,0000923 \varrho t - \frac{0,005 \varrho}{t}$$

Die Versuchsergebnisse sind in den nachstehenden Zahlentafeln angegeben, aus denen man das verwendete Viscosimeter, die Durchflußzeit in s, die Dichte der Flüssigkeit bei der Bestimmungstemperatur, die Viskosität und den Logarithmus der Viskosität bei dieser Temperatur ablesen kann.

Besprechung der Ergebnisse

Dichte - Im Falle der n-2-Penten- und Isobutenpolymere ist die Dichte ($d^t/4$) eine lineare Funktion der Temperatur zwischen 20° und 80° C. Abb. I veranschaulicht diese Tatsache in Bezug auf die n-2-Pentenpolymere nach der Hydrierung.

Die Veränderung in der Dichte schwankt zwischen -0,0008 bis -0,00065 je °C. Der Temperatureinfluß nimmt mit steigendem

Molekulargewicht ab. Bei einigen Fraktionen ist diese Beziehung zur Bestimmung von d^{80}_4 verwendet worden.

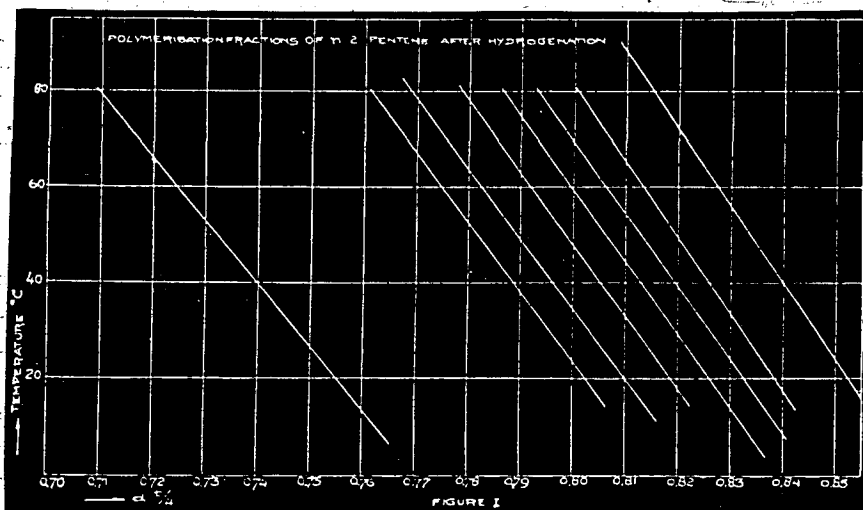


Abb. I

Polymerisation fractions of n-2-Pentene after hydrogenation = n-2-Penten-Polymerisationsfraktionen nach der Hydrierung

Bei der Hydrierung der Fraktionen nimmt die Dichte ab. Es besteht jedoch ein Unterschied zwischen den n-2-Penten- und Isobutenpolymeren. Bei den n-2-Pentenpolymeren hat die Abnahme ungefähr den gleichen Wert bei allen Temperaturen und allen Fraktionen. Im Falle der Isobutenpolymere hängt die Abnahme jedoch vom Molekulargewicht ab. Der Einfluß der Sättigung ist hier bei den unteren ausgesprochener als bei den höheren Fraktionen. Auch bei jeder Fraktion wird die Abnahme bei höheren Temperaturen geringer. Möglicherweise erklären sich diese Umstände durch die Anwesenheit von Spuren von Chlor und wahrscheinlich auch durch die Cyclisation in den Pentenpolymeren. Bei den Isobutenpolymeren können mehr olefinische Doppelbindungen vorliegen, wobei in diesem Falle kein Chlor vorhanden ist.

Viscosität-Molekulargewicht - Dunstan ⁶⁾ hat eine Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität bei einer bestimmten Temperatur für homologe Reihen organischer Verbindungen vorgeschlagen:

$$\log \eta = A + Bm$$

A und B sind Konstanten, m bezeichnet das Molekulargewicht. Auch als die Verfasser mit Gemischen höherer Kohlenwasserstoffe arbeiteten, beobachteten sie die gleiche Beziehung zwischen Viscosität und mittlerem Molekulargewicht bei den Temperaturen von 20°, 40° und 60° C. Die Verfasser bestimmten das Molekulargewicht mittels der kryoskopischen Methode, wobei sie Benzol als Lösungsmittel benutzten. Bei 80° C bestand eine geringe Abweichung von der genannten Formel.

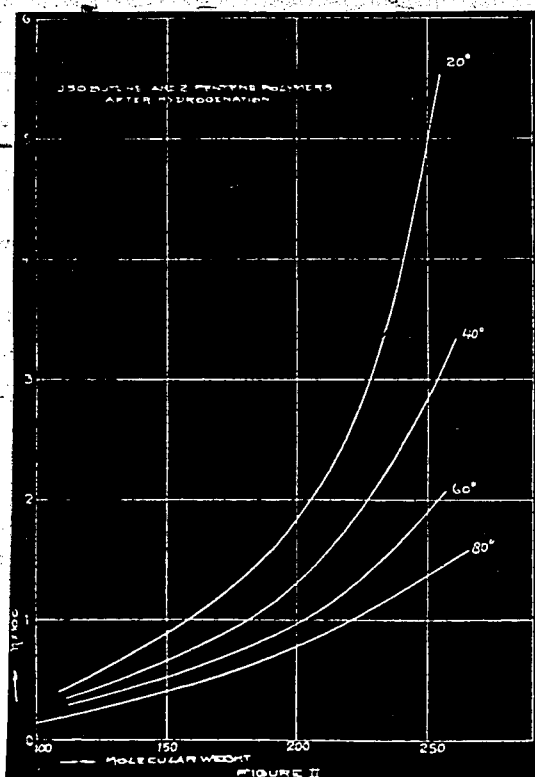


Abb. II

Die graphische Darstellung II zeigt die Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht für die Fraktionen der normalen 2-Penten-Polymerisation sowie für die Fraktionen der Isobutenpolymerisation, und zwar vor und nach der Hydrierung. Bei den hydrierten Fraktionen ist das Verhalten der 2-Penten- und Isobutenpolymere vollkommen analog; es ist daher möglich, die Viscosität einer hydrierten Fraktion dieser Reihen bei einer bestimmten Temperatur zu berechnen, wenn uns das mittlere Molekulargewicht der Fraktion bekannt ist. Vor der Hydrierung sind die Viscositätswerte der Isobutenpolymere verhältnismäßig hoch. Letzteres ist in Abb. II nicht angezeigt.

Viscosität-Temperatur - Aus der Kurve für die $\log \eta$ -Temperatur (Abb. III) und noch besser aus der Kurve für $\log \varphi - \frac{1}{T}$, in welcher $\log \varphi = -\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K}{T} + a$ ist, können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

- 1) Der Einfluß der Temperatur auf die Viscosität nimmt mit dem Molekulargewicht zu.
- 2) Die Art des Ausgangsmaterials für die Polymerisation ist praktisch ohne Einfluß auf die Beziehung Viscosität-Temperatur.
- 3) Die Beziehung zwischen $\log \varphi$ und $\frac{1}{T}$ ist praktisch linear für die niedrigermolekularen Fraktionen; bei den höhermolekularen Fraktionen besteht eine Abweichung. Die Kurven der höhermolekularen Fraktionen sind deshalb in Abb. IV punktiert.

4) Die Sättigung der Polymere übt nur einen sehr geringen Einfluß auf die Beziehung Viskosität-Temperatur aus.

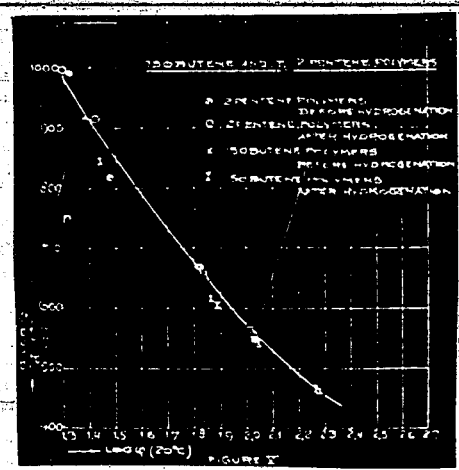
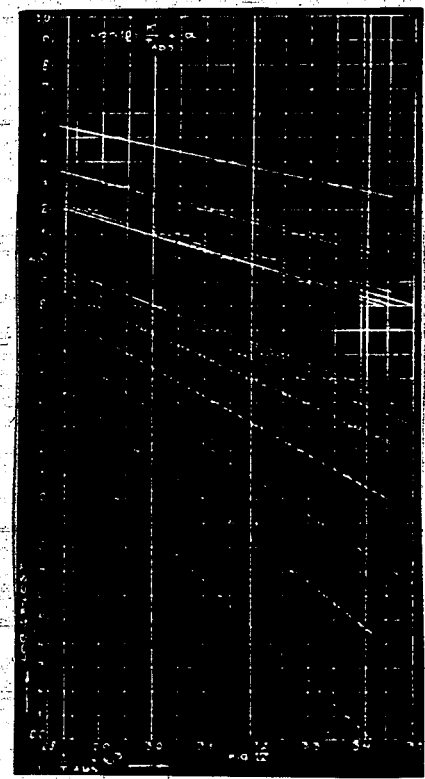
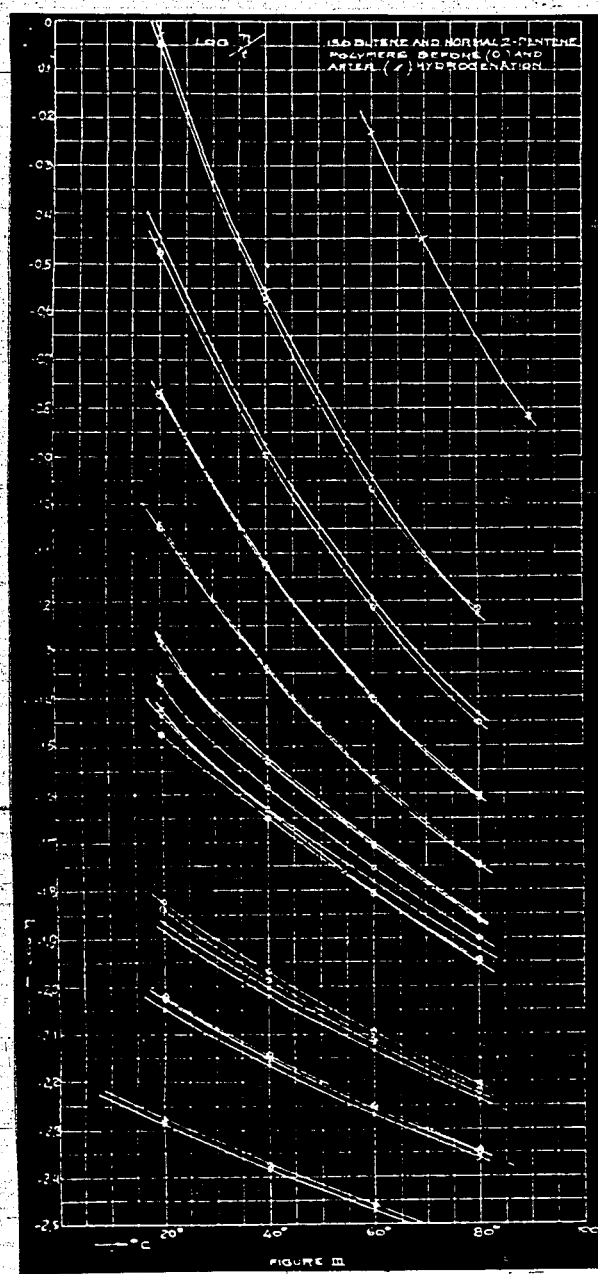
Schließlich wird in der graphischen Darstellung V die Beziehung zwischen $\frac{d \log \varphi}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$ und $\log \varphi$ (20° C) gegeben.

In dieser graphischen Darstellung finden wir die Bestätigung für die oben genannten Ergebnisse. Es ist klar ersichtlich, daß bei höherer Viskosität (einem kleineren Wert φ) die Beziehung Viskosität-Temperatur sich verschlechtert. Auch aus Abb. II kann man das analoge Verhalten der 2-Penten- und Isobutenpolymere entnehmen.

Die Abbildungen III, IV und V kann man ansehen als ersten Versuch zur Darstellung der Beziehung Viskosität-Temperatur für Kohlenwasserstoffgemische in einer einfacheren und allgemeineren Art und Weise, als dies durch die bekannte Viskositätsindexmethode geschah.⁷⁾ In diesem Zusammenhang kann man auch Abb. VI in Betracht ziehen, in der eine weitere Beziehung Viskosität-Temperatur angegeben wird. Der Wert η bei $t^{\circ} \text{ C}$ wird horizontal, der entsprechende η -Wert bei der Temperatur t - um einen konstanten Wert erhöht, wird in diesem Falle bei $t + 20^{\circ} \text{ C}$ vertikal dargestellt⁸⁾. In einer späteren Abhandlung hoffen die Verfasser weitere Einzelheiten geben zu können.

Chemisch-technisches Universitätslaboratorium

Delft, Oktober 1934



003883

Total reaction product ...	Gesamtes Reaktionsprodukt
Raw material	Ausgangsmaterial
C.V.D.I.C. temp. vapour ..	C.V.D.I.C.-Temperatur- dämpfe
ibid. after ibid.	desgleichen nach desgl

Polymerisation von n-2-Penten (A-Öl) mit AlCl_3 als Katalysator

Polymerisation of n. 2-pentene (A-oil) with AlCl_3											
Fraction	Number in (graph. II)	Mean mole- cular weight ($^{\circ}\text{C. H}_2$)	Viscosi- meter no.	20° C				40° C			
				t(sec)	d_{40}^{20}	η (p)	$\log \eta$	Viscosi- meter no.	t(sec)	d_{40}^{40}	η
Total reaction product	—	—	2a	82.1	0.8017	0.0439	0.643-2	—	—	—	—
Raw material (2-pentene)	—	—	1a	107.7	0.6513	0.00216	0.335-3	—	—	—	—
20-40° C (3 mm) before hydrogenation	1	151	1a	371.6	0.7574	0.00932	-2.031	1a	287.2	0.7419	0.00704
20-40° C (3 mm) after hydrogenation	10	156	1a	375	0.7548	0.00938	-2.028	1a	289.1	0.7398	0.00705
40-55° C (3 mm) before hydrogenation	2	183	1a	584.1	0.7767	0.0151	-1.821	1a	423.1	0.7620	0.0107
C.V.D.I.C. temp. vapour 35-57° C before hy- drogenation	3	230	2a	68.7	0.8051	0.0337	-1.472	2a	42.6	0.7912	0.0221
ibid. after ibid.	11	236	—	—	0.8025	0.0381	-1.419	—	—	0.7887	0.0231
C.V.D.I.C. temp. vapour 57-63° C before hy- drogenation	4	252	2a	95.7	0.8122	0.0519	-1.285	2a	55.4	0.7985	0.0292
ibid. after ibid.	12	251	2a	98.0	0.8038	0.0530	-1.276	2a	56.6	0.7962	0.0298
C.V.D.I.C. temp. vapour 63-66° C before hy- drogenation	5	278	2a	162.8	0.8208	0.0895	-1.048	2a	84.2	0.8074	0.0453
ibid. after ibid.	13	276	2a	165.6	0.8185	0.0908	-1.042	2a	85.3	0.8051	0.0458
C.V.D.I.C. temp. vapour 66-76° C before hy- drogenation	6	304	2a	302.1	0.8282	0.168	-0.775	2a	134.0	0.8149	0.0731
ibid. after ibid.	14	317	2a	305.9	0.8258	0.169	-0.772	2a	135.7	0.8126	0.0738
C.V.D.I.C. temp. vapour 76-93° C before hy- drogenation	7	347	—	—	0.8145	0.333	-0.478	2a	228.9	0.8214	0.126
ibid. after ibid.	15	355	—	—	0.8322	0.356	-0.449	2a	242.2	0.8192	0.133
C.V.D.I.C. temp. vapour 93-110° C before hy- drogenation	8	403	3a	341.7	0.8410	0.907	-0.042	3a	101.2	0.8283	0.264
ibid. after ibid.	16	408	2a	—	0.8383	0.936	-0.029	2a	502.2	0.8256	0.278
C.V.D.I.C. residue before hydrogenation	9	555	—	—	0.8548	—	—	—	—	—	—
ibid. after ibid.	17	570 ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$)	—	—	0.8522	—	—	—	—	—	—
C.V.D.I.C. residue before hydrogenation	9	555	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) H. I. Waterman, J. J. Leendertse and W. M. Klazinga, *Réc. trav. chim.* **54**, 79 (1935).

Number in graph. II = Nummer in graph. Darstellung II
Viscosimeter no. = Viscosimeter Nr.

Katalysator bei 0° C

pentene (A-oil) with $AlCl_3$ as a catalyst at 0° C *).

40° C				60° C					80° C				
(sec)	d^{40}_4	η	$\log \eta$	Viscosimeter	t(sec)	d^{60}_4	η	$\log \eta$	Viscosimeter	t(sec)	d^{80}_4	η (p)	$\log \eta$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37.2	0.7419	0.00704	-2.153	1a	233.0	0.7266	0.00555	-2.256	1a	192.4	0.7123	0.00446	-2.351
39.1	0.7398	0.00705	-2.152	1a	233.0	0.7245	0.00553	-2.257	1a	193.2	0.7095	0.00446	-2.351
23.1	0.7620	0.0107	-1.971	1a	321.8	0.7471	0.00795	-2.100	1a	257.4	0.7323	0.00620	-2.208
12.6	0.7912	0.0221	-1.656	1a	599.7	0.7774	0.0155	-1.810	1a	445.5	0.7612	0.0113	-1.947
—	0.7887	0.0231	-1.636	1a	602	0.7747	0.0155	-1.810	1a	445.4	0.7611	0.0112	-1.951
5.4	0.7985	0.0292	-1.535	1a	743.1	0.7845	0.0194	-1.712	1a	532.7	0.7711	0.0137	-1.863
6.6	0.7962	0.0298	-1.526	2a	37.6	0.7824	0.0192	-1.717	1a	544.1	0.7688	0.0139	-1.857
4.2	0.8074	0.0453	-1.344	2a	50.8	0.7938	0.0266	-1.575	2a	35.2	0.7793	0.0178	-1.750
5.3	0.8051	0.0458	-1.339	2a	51.7	0.7916	0.0271	-1.567	2a	35.6	0.7785	0.0179	-1.747
4.0	0.8149	0.0731	-1.136	2a	74.7	0.8016	0.0396	-1.402	2a	47.5	0.7883	0.0246	-1.609
5.7	0.8126	0.0738	-1.132	2a	75.4	0.7994	0.0401	-1.397	2a	48.4	0.7865	0.0251	-1.600
8.9	0.8214	0.126	-0.900	2a	112.8	0.8082	0.0609	-1.215	2a	67.0	0.7952	0.0354	-1.451
2.2	0.8192	0.133	-0.876	2a	118.7	0.8064	0.0640	-1.194	2a	70.0	0.7930	0.0367	-1.433
1.2	0.8283	0.264	-0.578	3a	42.5	0.8152	0.108	-0.967	2a	113.3	0.8024	0.0608	-1.216
2.2	0.8256	0.278	-0.556	2a	208.7	0.8131	0.114	-0.943	2a	111.3	0.8008	0.0596	-1.225
—	—	—	—	3a	227.2	0.8298	0.095	-0.225	3a	87.8	0.8175	0.226	-0.646
—	—	—	—	3a	226.6	0.8275	0.091	-0.228	3a	87.3	0.8150	0.224	-0.650
				70° C					90° C				
—	—	—	—	3a	136.0	0.8235	0.352	-0.453	3a	60.0	0.8113	0.153	-0.815

Isobuten-Polymerisation mit Al_2O_3 -auf-Silicagel als Katalysator

Isobutene-polymerisation with Al_2O_3 silicagel as a catalyst
by A. J. Kok.

Fraction	Mean molecular weight (C.H ₂)	Viscosimeter no.	20° C				Viscosimeter no.	40° C				Viscosimeter no.
			t(sec)	d ₂₀ ⁴	η	log η		t(sec)	d ₄₀ ⁴	η	log η	
Before hydrogenation	114	1	81.0	0.7176	0.00532	-2.274	1	65.9	0.7006	0.00425	-2.372	
After	119	1	81.8	0.6950	0.00520	-2.284	1	66.7	0.6786	0.00413	-2.384	
Before hydrogenation	147	1	139.5	0.7452	0.00755	-2.020	1	106.5	0.7294	0.00712	-2.147	
After	151	1	131.5	0.7255	0.00901	-2.045	1	104.4	0.7138	0.00683	-2.166	
Before hydrogenation	173	1	207.1	0.7584	0.0145	-1.839	1	150.2	0.7432	0.0103	-1.987	
After	178	1	189.2	0.7455	0.0130	-1.886	1	141.3	0.7312	0.00949	-2.023	
Before hydrogenation	175	1	214.8	0.7611	0.0150	-1.824	1	155.3	0.7461	0.0106	-1.975	
After	181	1	197.4	0.7484	0.0136	-1.866	1	145.9	0.7341	0.00984	-2.007	
Before hydrogenation	234	1	579.4	0.7942	0.0424	-1.373	1	356.0	0.7804	0.0256	-1.592	
After	235	1	511.8	0.7548	0.0370	-1.432	1	329.2	0.7715	0.0234	-1.631	

*) From the given values for the mean molecular weight, in graph. II of the communication [H. I. Waterman, J. J. Leendertse and A. J. de Kok, Rec. trav. chim. 53, 1151, 1934] other physical constants of the fractions.

*) Aus den gegebenen Werten für das mittlere Molekulargewicht in graph. Darstellung II der Abhandlung (H. I. Waterman, J. J. Leendertse and A. J. de Kok, Rec. trav. chim. 53, 1151, 1934) können die anderen physikalischen Konstanten der Fraktionen abgelesen werden.

003885

als Katalysator

isation with Al_2O_3 (silicagel as a catalyst *)
by A. J. de Kok.

40° C					60° C					80° C				
t(sec)	d^{40}_t	η	$\log \eta$	Viscosi- meter no.	t(sec)	d^{40}_t	η	$\log \eta$	Viscosi- meter no.	t(sec)	d^{40}_t	η	$\log \eta$	Viscosi- meter no.
65.9	0.7006	0.00425	-2.372	1	55.7	0.6832	0.00347	-2.457	1	47.6	0.6658	0.00285	-2.545	1
66.7	0.6786	0.00413	-2.384	1	56.4	0.6619	0.00338	-2.471	1	48.4	0.6453	0.00280	-2.553	1
106.5	0.7294	0.00712	-2.147	1	85.3	0.7137	0.00556	-2.255	1	70.6	0.6980	0.00449	-2.348	1
104.4	0.7138	0.00633	-2.166	1	84.7	0.6986	0.00541	-2.267	1	70.1	0.6836	0.00437	-2.359	1
150.2	0.7432	0.0103	-1.987	1	115.2	0.7281	0.00770	-2.113	1	92.3	0.7130	0.00603	-2.220	1
141.3	0.7312	0.00949	-2.023	1	111.0	0.7165	0.00730	-2.137	1	90.2	0.7021	0.00580	-2.237	1
155.3	0.7461	0.0106	-1.975	1	119.3	0.7312	0.00801	-2.096	1	94.7	0.7163	0.00621	-2.207	1
145.9	0.7341	0.00984	-2.007	1	114.5	0.7196	0.00756	-2.121	1	92.5	0.7052	0.00597	-2.224	1
356.0	0.7804	0.0256	-1.592	1	246.3	0.7667	0.0174	-1.760	1	180.9	0.7530	0.0125	-1.903	1
329.2	0.7715	0.0234	-1.631	1	232.9	0.7582	0.0163	-1.788	1	175.3	0.7449	0.0120	-1.921	1

communication [H. I. Waterman, J. J. Leendertse and A. J. de Kok, Rec. trav. chim. 53, 1151 (1934)] may be read the

olekulargewicht
I. Waterman, J.J.
53, 1151, 1934)
n der Fraktionen

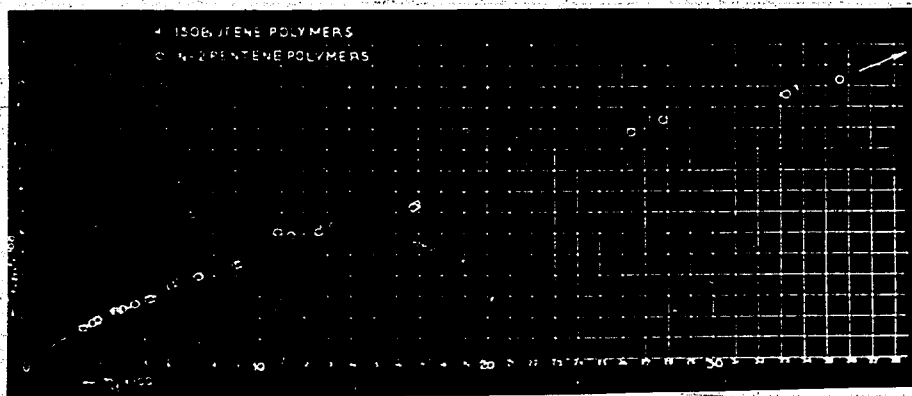


Abb. VIa

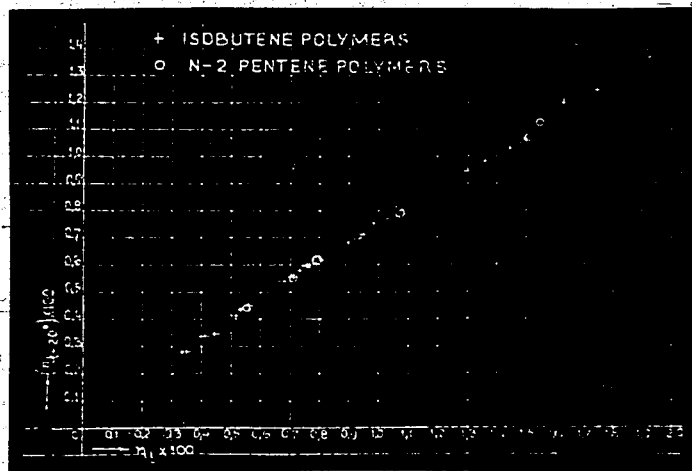


Abb. VIb

QUELLENVERZEICHNIS

- 1) F. W. Sullivan, V. Voorhees, A. W. Neeley en R. V. Shankland, Ind. Eng. Chem. 23, 604 (1931).
- 2) J. C. Vlugter, H. I. Waterman en H. A. van Westen, J. Inst. Petroleum Tech. 18, 735 (1932).
- 3) H. I. Waterman, J. J. Leendertse and W. M. Klazinga, Polymerisation of pentenes, Rec. trav. chim, 54, 79 (1935).
- 4) H. I. Waterman, J. J. Leendertse and A. J. de Kok, Rec. trav. chim. 53, 1151 (1934).
- 5) British Standard Method for the determination of viscosity in absolute units, London, May 1929.
- 6) A. E. Dunstan, Z. physik. Chem. 56, 370 (1906).
- 7) E. W. Dean and G. H. B. Davis, Chem. & Met. Eng. 36, 618 (1929).
- 8) Diese Kurve wurde nach einem Vorschlag von Ir. Darcy van der Want ausgeführt.