

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 термодулы. 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. заподимеризовалось всего около 20% тетраметилэтилена, а при 23000 атм. за 3 часа весь мономер был заподимеризован.

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. Карапетянц, 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).