

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 флорида (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 эффективностью 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. (найдено 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% (6).

** 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 сверхвысоких давлениях.