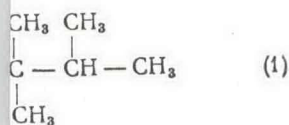


овался повышенным
отголке исходного
ностью 20 теорети-
ное количество (не-
реакция 57,0—71,5°;
остатка был выделен
м); мол. вес 176;
омное число 97,7.
Н 14,38%; бромное
жидкость со сред-
68,8; вычисленное

ченных условиях из
ер $C_{12}H_{24}$ и более

ризации тетраметил-
молекул олефина с
связан с необходи-
ческих препятствий.
ким; следовательно,
— насыщение двой-
т метильной группы
является образова-



точки зрения стерео-
путь — изомеризация
пилэтилен (2,3-диме-



кающая, повидимому,
результатам работы (1)).
ого, происходит ли при
исходном тетраметил-
тов рефракции изме-
льной стадии нагрева-
будет несколько сни-
зопропилэтилена. Это

ена в тех же условиях
ительно быстрее тетра-

льному механизму. В прип-
(см. ниже).

метилэтилена. За 3 часа было получено свыше 20% полимеров, в кото-
рых, 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 предвари-
тельную 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). Дру-
гих 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 темпера-
тур и давлений изложены ранее (8). Вещество в количестве 0,3—0,4 г
помещалось в свинцовую ампулу; последняя запаивалась, и в утолщен-
ную верхнюю часть ее помещался «горячий» спай дифференциальной
термопары. Канал мультипликатора заполнялся смесью *n*-пентана и изо-
пентана. Измерение давления производилось при помощи манганинового
манометра, помещенного в холодной зоне канала мультипликатора.

Опыт № 1. Давление 23000 атм.; температура $280 \pm 5^\circ$; продолжи-
тельность 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 $300 \pm 5^\circ$;
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 углево-
дородов.

Опыт № 3. Давление 24300—25700 атм.; температура $300 \pm 5^\circ$;
продолжительность опыта 11,5 часа. Мол. вес продукта 343. n_D^{20} 1,4730.
Бромное число 17,7, что соответствует наличию в полимере 38% ненасы-
щенных углеводородов.

Рассмотрение изложенных результатов опытов приводит к следую-
щим выводам о влиянии сверхвысокого давления на полимеризацию
тетраметилэтилена.

1. Скорость полимеризации увеличивается. При давлении 200 атм. за
30 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% поли-
мера представляли собой димер, а оставшиеся 25% имели средний моле-
кулярный вес 248 (тример). При давлении 27000—27500 атм. сред-
ний 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 характери-
зуются низкими бромными числами, соответствующими содержанию
33—38% ненасыщенных углеводородов. В то же время полимеры, полу-
ченные при давлении 200 атм. характеризуются бромными числами, со-
ответствующими 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 образо-
ваться как за счет преодоления пространственных затруднений