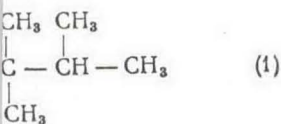


оказался повышенным
 отгонке исходного
 лостью 20 теорети-
 кое количество (не-
 ракция 57,0—71,5°;
 остатка был выделен
 (гм); мол. вес 176;
 омное число 97,7.
 Н 14,38%; бромное
 жидкость со сред-
 68,8; вычисленное

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-

бному механизму. В при-
 (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
 термомпары. 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±5°; 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±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 углево-
 дородов.

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% 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. заполимеризовалось всего около 20% тетраметилэтилена, а при
 23000 атм. за 3 часа весь мономер был заполимеризован.

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