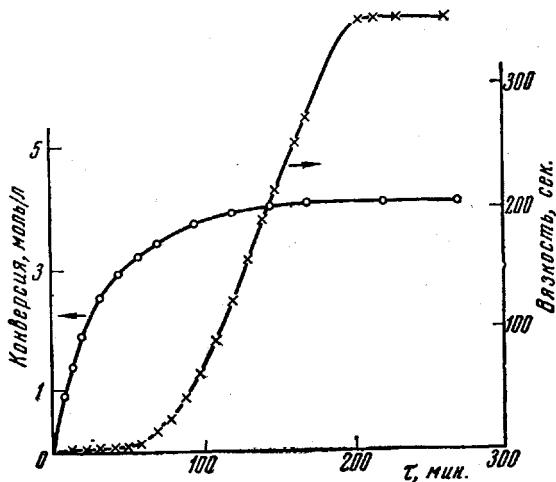


**ОБ ЭФФЕКТЕ ПЕРЕДАЧИ РЕАКЦИОННОЙ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР
ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Глубокоуважаемый редактор!

Изучая механизм полимеризации тетрагидрофурана в присутствии катализитической системы эфират трехфтористого бора — эпихлоридрин, мы обнаружили эффект сильного возрастания вязкости реакционной смеси после того, как основная масса мономера уже заполимеризовалась (рисунок). Столь значительный эффект возрастания вязкости не может быть отнесен за счет увеличения длины полимерных цепей и концентрации полимера в реакционной массе.



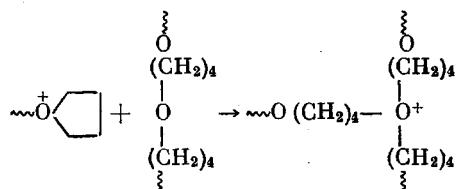
Кинетика полимеризации тетрагидрофурана в
присутствии $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3 - CH_2ClCH - CH_2$

в растворе в диэтиловом эфире при 20°:

[M] = 7,0 моль/л; [C] = 0,02 моль/л

Можно думать, что этот эффект вызван каким-либо агрегированием полимерных цепей. Отметим, что эффект возрастания вязкости не является результатом каких-либо тиксотропных свойств исследуемой системы (наблюдалось возрастание вязкости при следующих друг за другом измерениях*, а не падение ее, как если бы этот эффект был вызван структурными изменениями системы).

Учитывая то обстоятельство, что процесс полимеризации тетрагидрофурана в присутствии указанной катализитической системы носит стационарный характер [1, 2] ($(d[M]/dt)/[M] = \text{const}$) можно полагать, что наблюдаемый эффект возрастания вязкости вызван агрегированием полимерных цепей в результате протекания реакции передачи реакционной цепи на полимер ** по схеме:



Передача цепи по указанному механизму должна вызвать образование пространственной сетки, а следовательно, и возрастание вязкости раствора полимера. Этот эффект, естественно, должен проявляться после значительного исчерпания мономера и соответственно увеличения концентрации полимера в растворе.

В пользу предложенного объяснения эффекта возрастания вязкости говорит также тот факт, что добавление к полимерному раствору соизмеримого с концентра-

* Измерения вязкости проводили в заполненной и запаянной в вакууме стеклянной трубке по методу Стокса.

** Это соответствует предположению, высказанному Н. С. Ениколовым [3].

цией активных центров количества метанольного раствора KOH (1 капля) вызывает значительное понижение вязкости в результате разрушения агрегированной системы. Для опыта, приведенного на рисунке, вязкость после дезактивации активных центров составляет 32,8 сек. (вместо 355 сек. для «живущего» агрегированного полимера).

Поступило в редакцию
2 X 1964

*B. A. Розенберг, Е. Б. Людвиг,
А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев*

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
3. Н. С. Ениколов, J. Polymer Sci., 58, 1307, 1962.

EFFECT OF REACTION CHAIN TRANSFER TO POLYMER IN THE CATIONIC POLYMERIZATION OF OXYGEN-CONTAINING RING COMPOUNDS

*B. A. Rosenberg, E. B. Lyudvig, A. R. Gantmakher,
S. S. Medvedev*

Summary

In the polymerization of tetrahydrofuran the viscosity of the reaction mixture strongly increases towards the end of the process. Deactivation of the reaction mixture causes a sharp fall in the viscosity. It is proposed that the effect is due to aggregation of the polymeric particles as a result of chain transfer onto the polymer.