

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 10

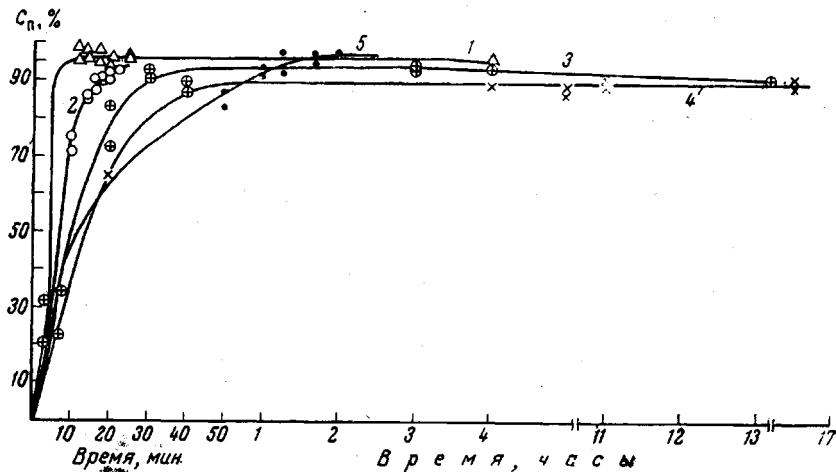
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 66.095.26.678.84

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТРАСИЛОКСАНА  
В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании реакции анионной полимеризации октаметилцикло-трасилюксана установлено, что полимеризация в блоке возможна до очень высоких конверсий. На величину конверсии октаметилцикло-трасилюксана в анионной полимеризации исключительно большое влияние оказывает введение относительно небольших количеств полярных растворителей, обладающих повышенной, по сравнению с полимером, растворяющей способностью по отношению к октаметилцикло-трасилюксану. Так, например, при полимеризации октаметилцикло-трасилюксана в блоке при 80° с 0,1% KOH с диметилформамидом (1,0%; 1,5%; 3,3%) резко растет не



Зависимость конверсии октаметилцикло-трасилюксана от времени полимеризации:

1 — катализатор  $(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$  — 0,1%, диметилформамид 3,3%; 2—4 — KOH — 0,1%, диметилформамид 3,3%; 5 — диметилформамид 1,5%

только скорость полимеризации, но и конверсия, которая, как видно из рисунка, достигает 97,5% (мол. вес 400 000—500 000). Конверсия октаметилцикло-трасилюксана зависит также от количества вводимого полярного растворителя. Высокая конверсия, достигаемая при равновесии реакции полимеризации, обусловлена тем, что распределение полярного селективного растворителя в системе неравномерно. Он создает капли у активного центра растущего полимера, в которых происходит ионизация. Не-

прореагировавшие циклы диффундируют в эту зону и вступают в реакцию. Следовательно, в зоне, где развивается реакция раскрытия и присоединения цикла, концентрация мономера остается в соответствии с требованиями термодинамического равновесия, но из-за хорошей растворимости в зоне активного центра циклы извлекаются из реакционной массы в эту зону. При этом в блоке полимера концентрация циклов может достигать меньших значений, чем это требуется условиями термодинамического равновесия. Аналогичные результаты получаются при полимеризации других органоциклоксилоксанов. Подробные данные по исследованию полимеризации различных органоциклоксилоксанов будут опубликованы позднее.

Поступило в редакцию  
22 III 1968

К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина  
И. М. Петрова

УДК 66.025.26

## ТЕРМОЛИЗОВАННЫЙ РЕЗИТ КАК ИНИЦИATOR РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Нами установлено, что фенольноформальдегидный резит, подвергнутый термической обработке при 350—400° в вакууме в течение 4 час. и очищенный от летучих продуктов, способен инициировать радикальную полимеризацию винильных мономеров.

Ранее нами было показано, что термолиз резита приводит к появлению в нем фрагментов, состоящих из конденсированных ароматических ядер, и к появлению устойчивого парамагнетизма, связанного с системой сопряжения. Спектр ЭПР термолизованного резита представлял собой одиничный синглет с *g*-фактором свободного электрона и шириной линии 6,28 э. Концентрация парамагнитных центров была равна  $2 \cdot 10^{20}$  парамагнитных частиц/г.

Особенностью такого инициирования является то, что в результате полимеризации образуется не привитый блок-сополимер резита и полимеризуемого мономера, как можно было ожидать, а гомополимер, легко отделяемый от резита. При указанном способе полимеризации можно достигать больших степеней конверсии мономера (50%).

В качестве мономера был выбран метилметакрилат. Полимеризацию проводили в массе при 20—60° и при 1—5% резита от мономера. Ход полимеризации изучали дилатометрически и ампульным методом. Отсутствие привитого блок-сополимера доказано фракционированием продукта полимеризации в ацетоне. Радикальный механизм полимеризации доказан составом сополимера мономерной пары стирол — метилметакрилат (50% стирола).

При полимеризации образуется полиметилметакрилат с большим молекулярным весом ( $\bar{M}_v = 5 \cdot 10^8$ ) и преимущественно синдиотактического строения (по данным ИК-спектров).

Исходный резит, не подвергнутый термообработке, так же как и термолизованный резит после длительного хранения в вакууме или на воздухе, не вызывает полимеризацию метилметакрилата.

Расчеты показали, что начальное число растущих полимерных цепей с точностью до численного коэффициента совпадает с числом парамагнитных центров, первоначально содержащихся в термолизованном резите.

На основе полученных данных можно предположить, что изученный процесс радикальной полимеризации катализируется парамагнитными центрами термообработанного резита.

Поступило в редакцию  
5 IV 1968

А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина