

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
**Краткие сообщения**

Том (Б) X

1968

№ 7

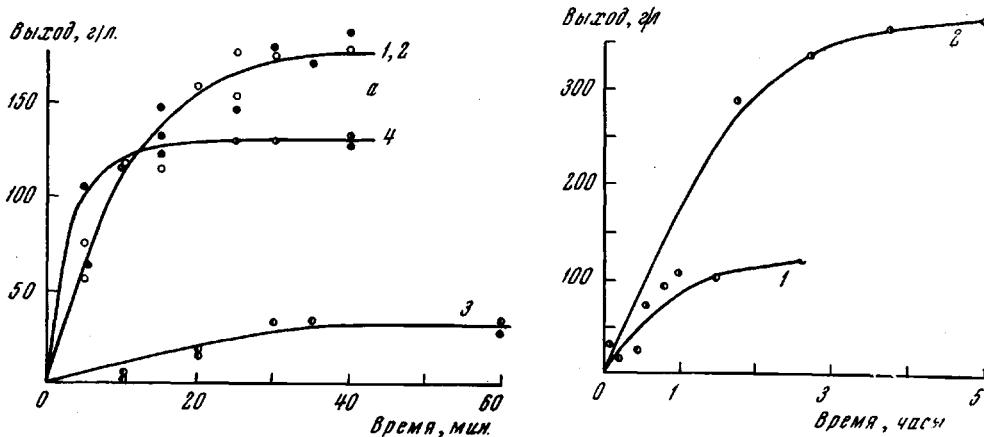
**ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ**

УДК 66.095.26 : 678.55

**О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА  
 НА ХАРАКТЕР ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР  
 ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

*Глубокоуважаемый редактор!*

При изучении кинетики катионной полимеризации формальдегида (катализаторы  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) в органических растворителях (толуол, бензол) нами обнаружено явление запределивания выхода полиформальдегида в ходе процесса. Кинетические кривые полимеризации  $\text{CH}_2\text{O}$  при  $30^\circ$  в толуоле и  $40^\circ$  в бензоле приведены на рисунке а и б, соответственно. Использовалась полимеризационная установка, описанная в работе [1]. Со-



Кинетические кривые полимеризации формальдегида:

а — в толуоле при  $30^\circ$  (моль/л): 1 —  $\text{SnCl}_4 — 1,5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $\text{SnCl}_4 — 1,5 \cdot 10^{-3}$ , полидиоксолан — 0,27; 3 —  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 — 1,5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 — 1,5 \cdot 10^{-3}$ , полидиоксолан — 0,27; б — в бензоле при  $40^\circ$ : 1 —  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 — 3 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 — 3 \cdot 10^{-3}$ , диоксолан — 0,13

держание примесей в  $\text{CH}_2\text{O}$  следующее:  $\text{H}_2\text{O} — 0,01 — 0,02\%$ ;  $\text{HCOOH} — 0,02 — 0,03\%$ ; метанол менее 0,05%; эфиры менее 0,05%.

Из рисунка видно, что величина предельного выхода полиформальдегида зависит от природы катализатора. Кроме того, введение малых количеств полидиоксолана (рисунок а) и 1,3-диоксолана (рисунок б) резко увеличивает предельный выход (катализатор  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ). Специальными опытами показано, что химическая гибель активных центров не имеет места.

Специфической особенностью исследуемой полимеризационной системы является гетерогенный характер процесса. В связи с этим наиболее вероятной причиной запределивания выхода полимера является прекращение доступа мономера к активным концам цепей в результате их замуровывания.

ния в макрочастице полимера. Очевидно, что в этом случае предельные значения выходов должны зависеть от особенностей строения молекулярных и надмолекулярных структур образующегося полимера.

Найденная нами зависимость предельного выхода от типа катализатора и присутствия веществ, способных изменить как природу активного центра [2], так и микроструктуру полимерной цепи [3], позволяет сделать вывод, что характер надмолекулярных структур, образующихся непосредственно в ходе полимеризации, определяется природой активного центра полимеризации и в первую очередь его противоионом.

Проводится систематическое исследование взаимосвязи характера вторичных полимерных структур и особенностей кинетики полимеризации формальдегида.

Поступило в редакцию Г. П. Савинская, Л. Л. Иванова, Н. С. Ениколопян  
30 VI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. П. Бобкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1653, 1963.
- В. И. Иржак, Диссертация, 1967.
- Н. С. Ениколопян и др., Авт. свид. 906 666/23-5, 1964; Бюлл. изобретений, 1968, № 4.

УДК 66.095.26:678.55

### О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА

Глубокоуважаемый редактор!

В работах по полимеризации 1,3-диоксолана (ДОК), появившихся за последнее время, отмечается довольно сложная кинетика процесса, характеризующаяся наличием индукционного периода и постоянством скорости во времени на значительном участке кривой [1—3]. Это дало основание ряду авторов для различных взаимоисключающих предположений относительно механизма процесса.

В связи с этим нами было предпринято подробное исследование механизма полимеризации ДОК с выявлением его основных кинетических и термодинамических характеристик. Применение прецизионной методики очистки реагентов (ДОК на последних стадиях очищали натрийантраценом и сплавом К—Na) позволило получить принципиально новые результаты.

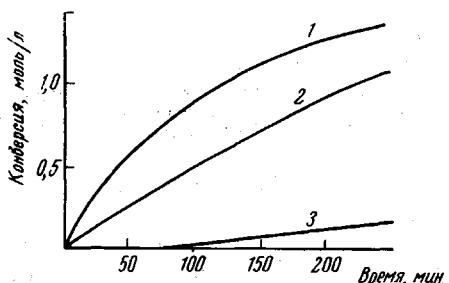


Рис. 1. Полимеризация 1,3-диоксолана, 20°, [M] = 3 моль/л:

1 —  $[C] = 0,57 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 —  $[C] = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[H_2O] = 2,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3 —  $[C] = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[H_2O] = 5,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л

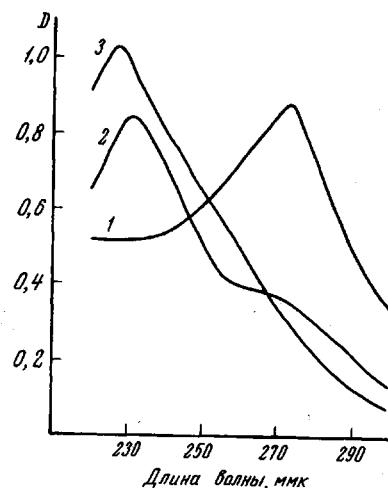


Рис. 2. УФ-спектры поглощения в хлористом этиле:

1 — соли  $(C_2H_5)_3O^+ \cdot SbCl_6^-$ ; 2 — полимеризующейся системы  $(C_2H_5)_3O^+ \cdot SbCl_6^-$  — 1,3-диоксолан; 3 — полимеризующейся системы  $(C_2H_5)_3O^+ \cdot SbCl_6^-$  — винил n-бутиловый эфир