

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:542.952/954

## К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

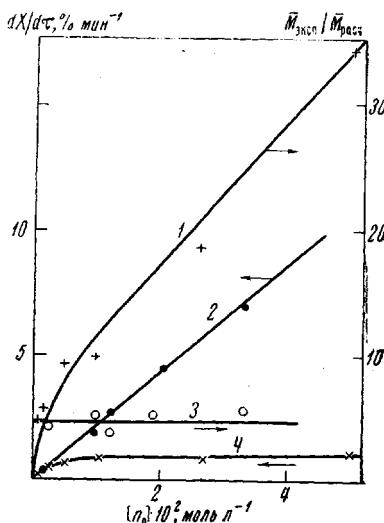
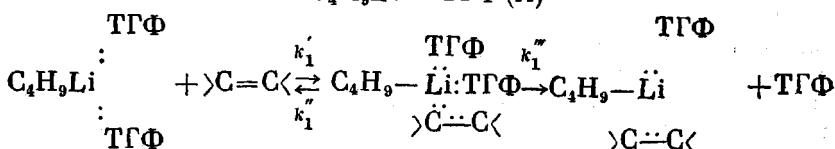
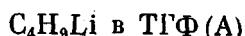
Глубокоуважаемый редактор!

На основании данных о кинетике полимеризации неполярных мономеров нами предполагалось, что активными центрами полимеризации являются комплексы щелочеорганических соединений с мономером [1, 2].

С целью подтверждения этих предположений изучена полимеризация  $\alpha$ -метилстирола в тетрагидрофуране (ТГФ) при  $-78^\circ$  бутиллитием. Катализатор вводили двумя образом: в виде уже готового соединения  $C_4H_9Li \cdot 2TGF$  [3] \* (A) и  $C_4H_9Li$  в гексане (B). Кинетика полимеризации изучена в интервале концентраций мономера  $m_0 = 1,2 - 2,3 \text{ моль} \cdot l^{-1}$  и широком интервале концентраций катализатора  $n_0$  (рисунок). Количество вводимого вместе с  $C_4H_9Li$  гексана не превышало 2 об. %. Обнаружено: 1) при использовании  $C_4H_9Li \cdot 2TGF$  имеется значительный индукционный период; последний отсутствует для случая  $C_4H_9Li$  в гексане; 2) скорость полимеризации при применении  $C_4H_9Li$  в гексане значительно выше, чем для случая  $C_4H_9Li \cdot 2TGF$ ; 3) молекулярные веса полимеров значительно превосходят расчетные (рисунок).

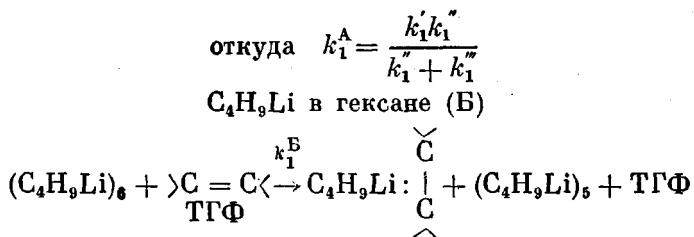
Так как  $\bar{M}_{\text{эксп}} = M_0 \cdot \frac{m_0 x}{n^*}$ , то  $n^*^B > n^*^A$  и, следовательно,  $k_1^B > k_1^A$  ( $k_1$  — константа скорости образования активных центров).

Из полученных данных вытекает наиболее вероятный механизм взаимодействия  $\alpha$ -метилстирола с катализатором



Полимеризация  $\alpha$ -метилстирола при  $-78^\circ$  в тетрагидрофуране  $C_4H_9Li : 2TGF$  (1, 4) и  $C_4H_9Li$  в гексане (2, 3)

\* ТГФ вводили в сосуд с  $C_4H_9Li$  при  $-78^\circ$  перед полимеризацией.



Таким образом, при использовании  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в гексане с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  реагирует преимущественно  $\alpha$ -метилстирол, а не ТГФ, как этого следовало бы ожидать на основании существующей точки зрения на механизм анионной полимеризации [4, 5]. Вероятно, координация ТГФ с активными центрами, образовавшимися по реакции Б, происходит на стадии роста полимерных цепей.

Поступило в редакцию  
13 VII 1970

*А. Ф. Подольский, М. И. Биценко*

#### ЛИТЕРАТУРА

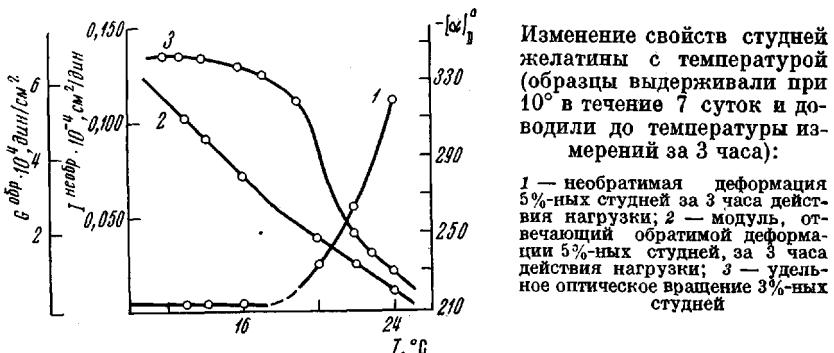
1. А. Ф. Подольский, А. А. Коротков, J. Polymer Sci, C16, 3667, 1968.
2. А. Ф. Подольский, Э. П. Скворцов, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., A11, 266, 1969.
3. S. B. Water, D. Worsfold, Canad. J. Chem., 40, 1564, 1962.
4. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., B9, 699, 1967.
5. M. Swarc, Pure. Appl. Chem., 12, 127, 1966.

УДК 668.317:539.376

#### О ПОЛЗУЧЕСТИ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Известно явление необратимой деформации студней желатины при малых напряжениях [1, 2]. Изучая ползучесть 5%-ных студней образца фотожелатины ( $M_w = 2,2 \cdot 10^5$ ) по методу [3], в интервале температур 13—24°,



при напряжениях, отвечающих линейной вязкоупругости, мы установили, что необратимая деформация студней наблюдается лишь при относительно высоких температурах, в нашем случае — выше 18° (рисунок, кривая 1). Возникновение способности к необратимой деформации является следствием изменения физико-химической природы студней, которое проявляется также и в изменении температурной зависимости модулей, отвечающих обратимой деформации (кривая 2). Последнее особенно заметно при