

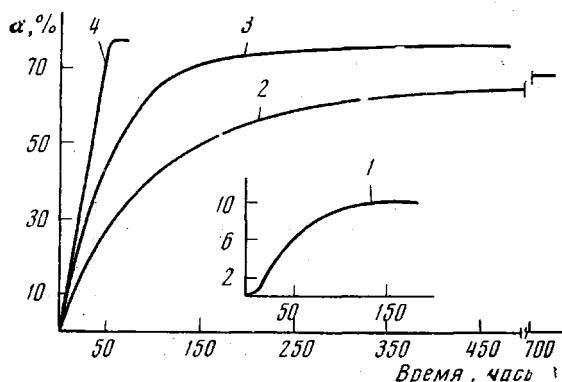
## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.721

СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Известно, что в анионной полимеризации добавки солей приводят к подавлению диссоциации ионных пар, вследствие чего скорость полимеризации уменьшается, и кажущаяся константа скорости роста не зависит от концентрации активных центров [1].

Нами обнаружено, что добавки перхлората натрия существенно изменяют кинетику полимеризации тетрагидрофурана, инициируемой системой трехфтористый бор — окись пропилена. В отсутствие соли имеет место довольно быстрая реакция (рисунок, кривая 1), которая прекращается при



Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана при 20° в массе;  $[BF_3] = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $[OP] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[NaClO_4] = 0$  (1) (на оси абсцисс время, мин.),  $1 \cdot 10^{-2}$  (2),  $5 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $10 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4)

небольших степенях превращения [2]. Введение  $NaClO_4$  в  $BF_3$  (1 : 1) приводит к резкому замедлению процесса и возрастанию конечного выхода полимера (кривая 2). При пятикратном избытке соли по отношению к  $BF_3$  полимеризация протекает с большей скоростью и достигает равновесной степени превращения (кривая 3). Скорость реакции в этом случае описывается уравнением первого порядка по мономеру. Дальнейшее увеличение концентрации соли (до десятикратного избытка по отношению к  $BF_3$ ) приводит к увеличению скорости процесса и независимости ее от концентрации мономера (кривая 4).

По нашему мнению, введенная в полимеризационную систему соль сольватирует активные центры, уменьшая их реакционную способность, что приводит к падению скорости роста и в еще большей степени — скорости обрыва. Добавки соли, по-видимому, влияют не только на реакционную способность активных центров, но и на их концентрацию, что приводит к изменению скорости полимеризации.

P. A. Барзыкина, Г. Н. Комратов,  
Г. В. Коровина, Я. И. Эстрин

Поступило в редакцию  
15 VI 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 408.
2. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрик, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А10, 315, 1968.

УДК 541.64:547.513

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА

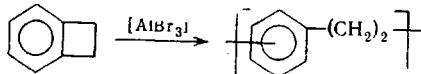
Недавно было показано, что индан под действием галогенидов алюминия (2–10 мол.-% катализатора, 40–80°, 8–12 час.) эффективно олигомеризуется с раскрытием пятичленного кольца до маслообразных продуктов с молекулярным весом до 500 [1]. Тетралин в подобных условиях, по данным работы [2] (~2% AlCl<sub>3</sub>, 50–70°, 6–10 час.) и по нашим данным (5% AlBr<sub>3</sub>, 80°, 8 час.), также способен к расщеплению гидрированного кольца, однако в этом случае конверсия невелика (10–20%), а молекулярный вес продуктов уплотнения, в числе которых зафиксирован 4-фенилбутилтетралин, не превышает молекулярный вес димера.

Нами получен высокомолекулярный продукт с практически количественным выходом при полимеризации бензоциклогубутена (5% AlBr<sub>3</sub>, 0,5–4 час.). Элементный состав твердого полимера близок к таковому для мономера.

Вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, %: C 92,40; H 7,60; найдено для полимера, %: C 92,32; H 7,65.

Реакция проходит при комнатной температуре с заметным экзотермическим эффектом. Экстракцией выделена растворимая в бензоле фракция полимера (50% от взятой навески), молекулярный вес которой ~3,5·10<sup>3</sup> (эбулиометрически в бензоле). В спектре ЯМР этой фракции присутствуют сигналы ароматических протонов ( $\delta=7,02$  м.д.) и CH<sub>2</sub>-протонов ( $\delta=2,75$  м.д.) с соотношением интенсивностей, близким к теоретическому (1,0:0,9). В спектре отмечен также слабый сигнал с  $\delta=1,25$  м.д. ИК-спектры растворимой и нерастворимой в бензоле фракций близки. В них отмечены полосы *пара*-дизамещенного бензола (820; 1510 см<sup>-1</sup>) и CH<sub>2</sub>-групп (2870; 2930 см<sup>-1</sup>). В спектрах олигомеров индана и тетралина и полимеров бензоциклогубутена характеристики двойных связей отсутствуют.

Таким образом, основное направление полимеризационного расщепления бензоциклогубутена можно представить схемой



Исследование активности бензоциклоалканов (бензоциклогубутен, индан, тетралин) к полимеризационному раскрытию гидрированного кольца, проведенное в стандартных условиях, позволило расположить их в ряд активности, симметричный увеличению напряжения в гидрированном кольце.

Поступило в редакцию  
3 VII 1973

Н. С. Наметкин, Е. Ш. Финкельштейн,  
М. С. Яценко, Е. Б. Портных, В. М. Вдовин

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, Е. Ш. Финкельштейн, Е. Б. Портных, В. М. Вдовин, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 210, 114, 1973.
2. G. Schröeter, Ber., 57, 1990, 1924.