

УДК 66.095.264 + 678.55

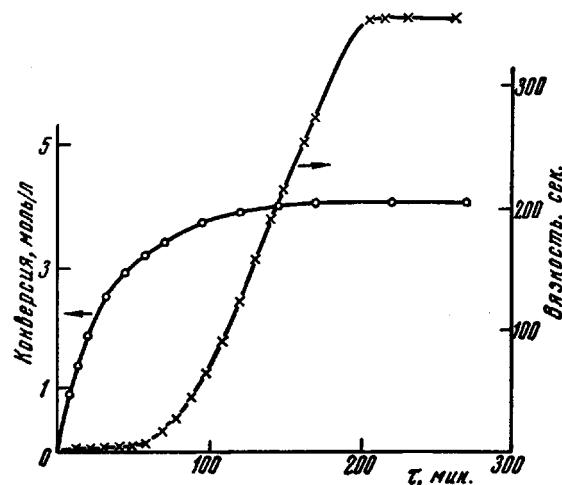
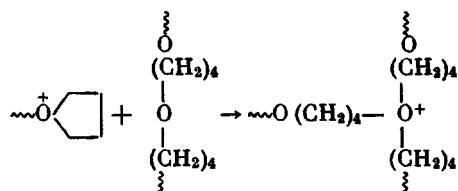
ОБ ЭФФЕКТЕ ПЕРЕДАЧИ РЕАКЦИОННОЙ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Изучая механизм полимеризации тетрагидрофурана в присутствии катализитической системы эфират трехфтористого бора — эпихлоргидрин, 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.

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 измерениях¹, 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 полимер² по схеме:



Кинетика полимеризации тетрагидрофурана в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3-\text{CH}_2\text{ClCH}-\text{CH}_2$ в растворе в диэтиловом эфире при 20° : $[M] = 7,0 \text{ моль/л}$; $[C] = 0,02 \text{ моль/л}$

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 концентрацией активных центров количества метанольного раствора КОН (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

Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг,
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 2030, 1964.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 2035, 1964.
- Н. С. Ениколов, J. Polymer Sci., **58**, 1307, 1962.

¹ Измерения вязкости проводили в заполненной и запаянной в вакууме стеклянной трубке по методу Стокса.

² Это соответствует предположению, высказанному Н. С. Ениколовым [3].