

распределении ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$), к которому должно стремиться МВР полимера при термораспаде по «закону случая», независимо от исходной функции распределения [4].

Время, мин.	0	10	20	30	55
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	50,8	20,2	15,8	11	7
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	76	30	21,5	13,1	8,6
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,49	1,43	1,36	1,20	1,23

Наблюдаемое сужение МВР нельзя объяснить ни испарением олигомеров из зоны реакции, ни возможной ошибкой в определении константы приборного уширения. Остается предположить, что оно связано с механизмом деструкции. Одним из возможных вариантов его объяснения является предположение о зависимости константы скорости разрыва макромолекулы от ее длины. В соответствии с этим предположением деструкционный акт для более длинной цепи в пересчете на одно мономерное звено является более предпочтительным. Другой допустимой причиной могло быть влияние на деструкцию надмолекулярной структуры полимера в расплаве.

Е. Н. Кумпаненко, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян

Поступило в редакцию
25 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Н. Кумпаненко, А. И. Варшавская, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2375, 1970.*
2. *В. И. Балуев, Р. А. Шляхтер, М. П. Апухтина, Высокомолек. соед., B10, 147, 1968.*
3. *Н. Т. Гаганов, Сб. докладов Всесоюзного семинара по жидкостной хроматографии, Черноголовка, 1974.*
4. *А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед. A10, 1475, 1968.*

УДК 541.64:547.254.31

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИATORA

Нами исследовалась возможность применения бариевой соли димерного дианиона дифенилэтилена BaR_2 [1] в качестве инициатора анионной полимеризации некоторых полярных мономеров в гомогенных условиях. Полученные результаты представлены в таблице.

Полимеризация полярных мономеров под действием BaR_2 при комнатной температуре

(Концентрация мономеров 2–4 моль/л, инициатора — $(1–3) \cdot 10^{-3}$ г-экв/л)

Мономер	Раство- ритель	Время реакции, часы	Выход полими- ра, %	Примечание
MMA	ТГФ	1	30	
MMA + стирол (1 : 1)	»	0,2	20	Гомополимер MMA
MMA	Бензол	24	70	
MMA + стирол (1 : 1)	»	24	50	Гомополимер MMA
Винилхлорид	Толуол	100	0	Быстрое разложение инициатора
Хлоропрен	Бензол	7	0	То же

При полимеризации метилметакрилата (ММА) видимая окраска инициатора мгновенно исчезает при соприкосновении с мономером. В среде ТГФ процесс заканчивается в течение нескольких минут, в бензоле нарастание вязкости наблюдается в течение 1—2 час. Во всех случаях выход полимера (при комнатной температуре) существенно ниже 100% вследствие характерной для анионной полимеризации MMA самопроизвольной дезактивации растущих цепей. Так, в среде ТГФ через 10 мин. после введения инициатора максимум поглощения при 335 нм, соответствующий активным центрам поли-MMA [2], спектрофотометрически не обнаруживается.

Как видно из таблицы, стирол не вступает в сополимеризацию с MMA, как и в процессах, протекающих под действием обычных инициаторов анионной полимеризации. Таким образом, наблюдавшееся ранее [3] вхождение стирола в сополимер с MMA, полученный под действием дисперсии бария, по-видимому, является спецификой гетерогенного процесса и, как и в сополимеризации под действием металлического лития, вероятно, обусловлено преимущественной адсорбцией стирола на поверхности инициатора [2].

Хлорсодержащие мономеры также обесцвечивают инициатор, но полимер при этом не образуется. По-видимому, происходит разложение инициатора с отщеплением BaCl_2 .

*P. B. Басова, Э. В. Кристалльный, Н. И. Пакуро,
A. A. Арест-Якубович*

Поступило в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Arrest-Yakubovich, L. N. Moskalenko, Высокомолек. соед., A13, 1242, 1971.
2. M. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
3. C. Mathis, B. Francois, Makromolek. Chem., 156, 17, 1972.