

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б)ХХІІ

1980

№ 5

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(64+127):547.538.141

#### О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАЛЬЦИЕВОГО ИНИЦИATORA В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А.

Недавно было обнаружено [1, 2], что скорость полимеризации стирола в среде ТГФ под действием монофункционального бариевого инициатора (продукт присоединения  $\alpha$ -метилстирола к дibenзилбарию) не зависит от концентрации инициатора. Появление такой зависимости, резко отличающейся от всех ранее известных случаев анионной полимеризации этого мономера [3], было объяснено образованием ионных «тройников» вида  $[BaR_3]^-$ , вследствие которого содержание свободных анионов, играющих кинетически определяющую роль, не зависит от концентрации инициатора. Согласно предварительному сообщению [4], та же картина наблюдается и в случае стронциевого инициатора.

Полученные нами данные показывают, что при полимеризации стирола под действием монофункционального кальциевого инициатора аналогичного строения также наблюдается нулевой порядок скорости по концентрации инициатора  $c_0$ . Данные по кинетике полимеризации стирола под действием  $CaR_2$  в ТГФ при  $-30^\circ$  приведены ниже.

$c_0 \cdot 10^3, \text{ г-экв/л}$	0,7	5,0	8,5	19,5	25,6	40
$-\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	6,0	4,7	3,6	7,7	6,5	4,5

Значения молекулярных масс образующихся полимеров заметно превышают расчетные, что свидетельствует о меньшей стабильности кальциевого инициатора по сравнению с бариевым.

Сравнение с лит. данными [2, 4] показывает, что общая скорость полимеризации, как и в ряду щелочных металлов [3], возрастает с уменьшением атомной массы металла в последовательности барий < стронций < кальций, что связано с ростом содержания свободных ионов в том же направлении.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию  
14 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. De Groot, M. van Beylen, M. Szwarc, Macromolecules, 8, 396, 1975.
2. Б. И. Нахманович, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 226, 131, 1976.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
4. С. Де Смет, Б. Де Грут, М. Ван Бейлен, Тезисы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 7, Ташкент, 1978, стр. 20.