

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 4, с. 581–586

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547(315.3+538.144)

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИБУТИЛОВОЛОВОЛИТИЯ<sup>1</sup>

© 2000 г. И. В. Золотарева, Н. И. Пакуро, А. А. Арест-Якубович

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцово Поле, 10

Поступила в редакцию 07.06.99 г.

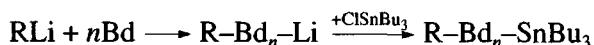
Принята в печать 31.08.99 г.

Исследована полимеризация бутадиена и стирола под действием  $Bu_3SnLi$ . Найдено, что различие в поведении инициаторов со связями Sn–Li и C–Li существенно зависит от природы мономера. Полимеризация бутадиена под действием  $Bu_3SnLi$  в гексане протекает в целом аналогично полимеризации под действием  $n\text{-BuLi}$ . Совершенно другая картина наблюдается при полимеризации стирола. В толуоле активность связи Sn–Li в присоединении стирола на несколько порядков ниже активности связи C–Li, в результате чего полимеризация с  $Bu_3SnLi$  протекает крайне медленно, а ММ полимера во много раз превышает расчетную величину. В ТГФ стирол под действием  $Bu_3SnLi$  полимеризуется быстро, без заметного индукционного периода, но при участии лишь небольшой доли исходного инициатора. При этом наблюдаемая скорость роста цепи не только во много раз ниже скорости роста “обычного” полистириллития, которая определяется вкладом свободных ионов, но и почти на 2 порядка ниже скорости роста на полистирил-литиевых контактных ионных парах. Высказано предположение о том, что особенности полимеризации стирола в неполярной среде в основном связаны с различием в скоростях инициирования по связям Sn–Li и C–Li, тогда как в среде ТГФ определяющую роль играет снижение реакционной способности активных центров вследствие комплексообразования с оловоорганическими группами.

В последнее время появился ряд сообщений о том, что введение оловоодержащих групп существенно улучшает динамические свойства саженаполненных полибутадиеновых и бутадиен-стирольных синтетических каучуков, снижая, в частности, гистерезисные потери [1–4]. Детальные исследования показали, что наибольший эффект достигается в том случае, если оловоорганическая группа находится на конце полимерной цепи, а не в ее середине (как это бывает, например, при сшивке “живущих” цепей галогенидами олова) и связана с концевым звеном бутадиенового, а не стирольного типа; очевидно, что оптимальным является наличие оловоодержащих групп на обоих концах полимерной цепи [1].

Предполагается, что причиной наблюдаемого эффекта является химическое взаимодействие аллилстанинатных концевых групп с некоторыми компонентами наполнителя – промышленного технического углерода, которое способствует более равномерному распределению наполнителя в каучуке и сокращению числа свободных (не вошедших в вулканизационную сетку) “хвостов” полимерных цепей [1, 3].

В первых работах [1, 4] изучаемые образцы получали обычной анионной полимеризацией с последующей функционализацией “живущих” цепей алкилоловохлоридами ( $Bd$  – бутадиен)



Очевидно, что применение оловоодержащих инициаторов открывает более простой и удобный путь для синтеза функционализированных

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32776) и Немецкого Научно-исследовательского общества (грант РFFI-ННИО 96-03-016).

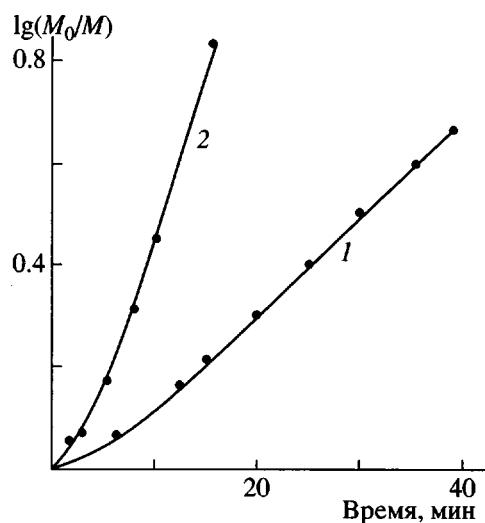
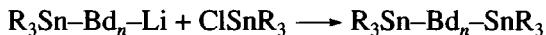
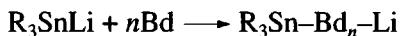
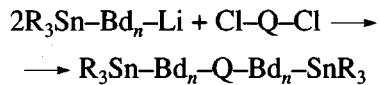


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена в гексане при 30°C под действием ТБОЛ (1) и *n*-BuLi (2). ТГФ:Li = 20 моль/моль;  $M_0 = 3$  моль/л;  $c_{\text{Li}} = 6 \times 10^{-3}$  моль/л.

оловом макромолекул, особенно с двумя концевыми функциональными группами, например



или



(Q – двухвалентная группа).

Вообще говоря, соединения типа  $\text{R}_3\text{SnMt}$  ( $\text{Mt} = \text{Li}, \text{Na}$ ) известны давно; их свойства и применение в органическом синтезе описаны в ряде обзоров и монографий [5–7]. Тем не менее впервые применение соединения подобного типа в качестве инициатора анионной полимеризации было, по-видимому, описано лишь недавно в серии сообщений исследовательской группы фирмы “Bridgestone/Firestone” на примере синтеза бутадиен-стирольного каучука под действием три-(*n*-бутил)оловолития (ТБОЛ) [8–11]. Однако внимание исследователей в этих публикациях почти исключительно обращено на физико-механические и динамические свойства образующихся полимеров; кинетика и механизм полимеризации в них практически не затронуты.

Таким образом, основной задачей настоящей работы было исследование особенностей полимеризации углеводородных мономеров (бутадиена и стирола) под действием оловолитиевого инициатора и сравнение реакционной способности инициаторов со связями C–Li и Sn–Li. Полимери-

зация полярного мономера (*трет*-бутилметакрилата) под действием ТБОЛ описана в недавней статье [12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты проводили в вакууме, в цельнопаянной стеклянной аппаратуре. Общая методика проведения опытов и очистки мономеров и растворителей описана в предыдущих статьях [13, 14]. На последней стадии мономеры и углеводородные растворители обрабатывали *n*-BuLi, ТГФ – зеркалом натрия в присутствии антрацена, а затем жидким сплавом K – Na до появления голубой окраски. Температура всех опытов, кроме особо оговоренных случаев, 30°C.

Инициатор – ТБОЛ синтезировали описанным в литературе методом – действием трибутилоловохлорида на кусочки металлического лития в среде ТГФ с интенсивным перемешиванием при комнатной температуре [5]. Согласно литературным данным [6, 15], растворы алкиллитийстананов термически нестабильны; сообщается, что даже в отсутствие активных примесей период полузразложения ТБОЛ в ТГФ при 20°C составляет 260 ч [15]. По нашему опыту, раствор ТБОЛ в ТГФ сохраняет свою активность при хранении в холодильнике в течение 2 лет.

Кинетику полимеризации измеряли дилатометрическим методом. По окончании индукционного периода полимеризация во всех случаях протекала по закону первого порядка по мономеру. Поэтому скорость полимеризации характеризовали величиной константы скорости первого порядка  $k' = -d\ln M/dt$ .

ММ и ММР полимеров измеряли методом ГПХ, как описано ранее [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Полимеризация бутадиена

Сравнительные кинетические кривые полимеризации бутадиена под действием ТБОЛ и *n*-бутиллития при равном отношении ТГФ : Li ≈ 20 моль/моль представлены на рис. 1 (как неоднократно отмечалось в литературе [5], в отсутствие электронодоноров синтез ТБОЛ не протекает, поэтому во всех описанных в случаях [8–11] электронодоноры в той или иной степени присутствовали в системе). Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии ТБОЛ, представлены в таблице.

Как видно из рис. 1, при полимеризации в присутствии ТБОЛ наблюдается небольшой индук-

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, образующихся при полимеризации бутадиена ( $M_0 = 3$  моль/л) и стирола ( $M_0 = 1.6$  моль/л) под действием ТБОЛ при 30°C

Мономер	Растворитель	$c_{\text{Li}} \times 10^3$ , моль/л	$M_{\text{теор}} \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
Бутадиен	Гексан*	5	35	46.6	1.58
		14	9.5	11	1.58
		30	6.7	8.6	1.73
Стирол	Толуол**	8.3	6.5	1000	1.52
Стирол	ТГФ	6.1	27.3	370	1.86

\* Мольное отношение ТГФ : Li ~ 20 : 1.

\*\*  $M_0 = 0.52$  моль/л,  $T = 18^\circ\text{C}$ , мольное отношение ТГФ : Li = 100 : 1.

ционный период, однако инициирование заканчивается при степени превращения мономера около 20%, т.е. протекает достаточно быстро. Соответственно, среднечисленные ММ полученных полимеров близки к расчетным значениям при унимодальном и достаточно узком для полидиенов ММР (таблица).

Математическое описание начальных участков представленных на рис. 1 кинетических кривых, выполненное в предположении, что как инициирование, так и рост цепи имеют первый порядок по активным центрам (такое предположение в присутствии ТГФ вполне правомерно), дает для обоих инициаторов при 30°C отношение констант скорости инициирования и роста цепи  $k_i/k_p$  в пределах 0.003–0.005. Однако степень достоверности данных, полученных в течение первых 1–2 мин, при используемой методике не очень высока, поэтому не исключено, что на самом деле при равном содержании электронодонора реакционная способность связи C–Li по отношению к бутадиену несколько выше, чем связи Sn–Li. Однако это различие определенно не выходит за рамки известных для литийорганических инициаторов эффектов; например, скорость инициирования полимеризации бутадиена под действием *n*-BuLi в 40 раз ниже, чем под действием *втор*-BuLi [17, 18].

На линейном участке кинетической кривой скорость полимеризации бутадиена с ТБОЛ несколько ниже, чем с *n*-BuLi ( $k' = 1.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и  $7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  для *n*-BuLi и ТБОЛ соответственно), что может быть связано либо с некоторой неточностью в определении отношения ТГФ : Li с разными инициаторами, либо с влиянием оловоорганического компонента. Второй случай более подробно будет рассмотрен ниже на примере полимеризации стирола.

Зависимость измеренной на линейном участке кинетических кривых скорости инициированной ТБОЛ полимеризации бутадиена от концентра-

ции инициатора приведена на рис. 2. Видно, что порядок реакции роста цепи по инициатору близок к первому, что в данном случае объясняется присутствием ТГФ. Наклон прямой на рис. 2 соответствует значению константы скорости роста  $k_p = 0.16 \text{ л/моль с}$ . Для сравнения можно отметить, что, согласно работе [19], при полимеризации бутадиена под действием *n*-BuLi при мольном отношении ТГФ : Li = 50 также наблюдался первый порядок по инициатору с  $k_p = 0.12 \text{ л/моль с}$  (гексан, 20°C). Некоторое различие в приведенных значениях  $k_p$  вполне объяснимо различием в температуре полимеризации.

Таким образом, в целом полимеризация бутадиена под действием ТБОЛ протекает аналогич-

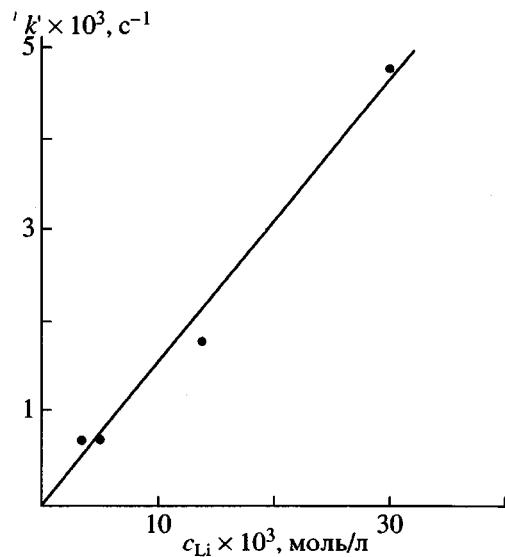


Рис. 2. Зависимость константы скорости первого порядка ( $k' = -d\ln M/dt$ ) от концентрации инициатора  $c_{\text{Li}}$  при полимеризации бутадиена под действием ТБОЛ в гексане при 30°C.  $M_0 = 3$  моль/л; ТГФ : Li ≈ 20 моль/моль.

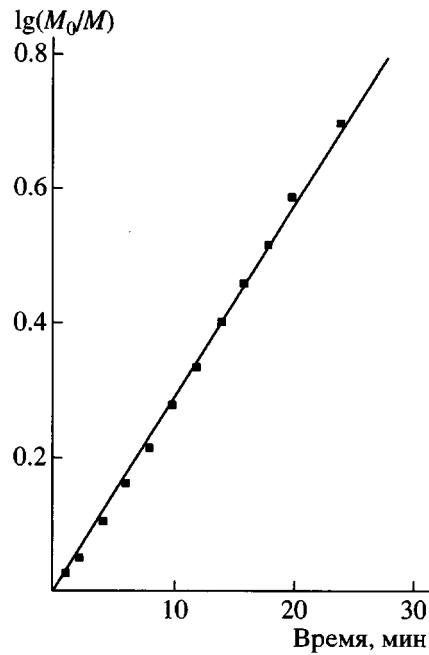


Рис. 3. Кинетическая кривая полимеризации стирола в ТГФ под действием ТБОЛ при 30°C.  $M_0 = 1.6$  моль/л;  $c_{Li} = 6.1 \times 10^{-3}$  моль/л.

но полимеризации под действием обычных инициаторов со связью C–Li.

#### Полимеризация стирола

Несколько иные закономерности наблюдаются при инициированной ТБОЛ полимеризации стирола. В среде толуола первые визуальные признаки образования полимера (повышение вязкости раствора) при комнатной температуре появляются лишь через несколько часов (концентрация инициатора  $c_{Li} = 8.3 \times 10^{-3}$  моль/л, отношение ТГФ : Li  $\approx 100$  моль/моль). Даже при выдержке в течение 17 ч конверсия мономера составила лишь 70%. Для сравнения укажем, что при полимеризации стирола при равной концентрации  $n$ -BuLi такая же конверсия достигается за 20–30 мин [20, 21], т.е. несмотря на заметное присутствие ТГФ суммарная скорость полимеризации стирола с ТБОЛ во много раз ниже, чем с  $n$ -BuLi.

При этом ММ полимера намного превышает расчетную величину (таблица), что указывает на крайне низкую эффективность инициирования ( $f = M_{\text{теор}}/M_{n, \text{эксп}} = 0.0065$ ). Это качественно согласуется с результатами единственного описанного в литературе опыта по полимеризации стирола с ТБОЛ, где также наблюдалась крайне низкая эффективность инициирования ( $f = 0.035$ ) [10].

Здесь уместно отметить, что полученный результат находится в определенном противоречии с некоторыми представлениями химии оловоорганических соединений. В литературе распространено мнение о существовании в растворах алкилоловолития окислительно-восстановительного равновесия по типу [6, 7, 15]



При наличии подобного равновесия истинным инициатором был бы свободный RLi и, естественно, использовать ТБОЛ для введения оловоорганических концевых групп было бы невозможно. Многократно подтвержденное влияние ТБОЛ на свойства образующихся полимеров [8–11] само по себе опровергает приведенный выше взгляд. Полученные нами кинетические данные могут служить дополнительным аргументом против определяющей роли равновесия (1). Действительно, в соответствии со схемой (1) скорость инициирования полимеризации определялась бы либо равновесной долей  $n$ -BuLi в ТБОЛ, если равновесие (1) устанавливается медленно по сравнению с последующим инициированием, либо скоростью образования  $n$ -BuLi, если диссоциация ТБОЛ протекает быстро. В обоих случаях различие в инициирующей способности ТБОЛ и  $n$ -BuLi определялось бы только разницей в действующей концентрации  $n$ -BuLi и, следовательно, не должно было бы зависеть от природы инициируемого мономера. Очевидно, что найденная нами крайне низкая (по сравнению с  $n$ -BuLi) инициирующая активность ТБОЛ по отношению к стиролу при почти равной активности по отношению к бутадиену явно противоречат указанной схеме.

Полимеризация стирола с ТБОЛ в среде ТГФ в отличие от полимеризации в толуоле в пределах точности применяемой методики начинается без индукционного периода и до полного превращения мономера протекает по закону первого порядка с  $k' = 1.2 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> (рис. 3). С поправкой на обнаруженную и в данном случае низкую эффективность инициирования ( $f = M_{\text{теор}}/M_{n, \text{эксп}} = 0.074$ ) это дает для эффективной константы роста цепи величину  $k_p^{\text{eff}} = k'/f \times c_{Li} = 2.6$  л/моль с. С другой стороны, полимеризация стирола в ТГФ под действием соединений щелочных металлов характеризуется очень высокими скоростями благодаря определяющему вкладу свободных ионов [22, 23]. Таким образом, наблюдаемая с ТБОЛ константа роста цепи намного ниже не только суммарной константы скорости роста полистириллития, оп-

ределенной с учетом вклада свободных ионов ( $k_p^{\text{Li}} \approx 700$  л/моль с при той же  $c_{\text{Li}}$ ) [23], но и почти на 2 порядка ниже константы скорости роста на контактных литиевых ионных парах ( $k_{\pm}^{\text{Li}} = 160$  л/моль с [23]).

Подавление вклада свободных ионов может быть связано с присутствием других литийсодержащих электролитов, например частично растворимого LiCl [24]. Однако снижение скорости роста на ионных парах, по-видимому, указывает на образование малоактивных комплексов с олово содержащими веществами, например непрореагировавшим инициатором. Следует иметь в виду, что вследствие крайне низкой эффективности инициирования содержание свободного  $\text{Bu}_3\text{SnLi}$  во много раз превышает число растущих цепей, что делает предположение о комплексообразовании достаточно правдоподобным. Можно добавить, что еще в начале 70-х годов в серии работ Н.А. Платэ с сотр. [25–27] было обнаружено, что оловоорганические соединения (например, триэтилвинилолово) связывают бутиллитий, а также растущие цепи полистириллития в прочные неактивные комплексы, ингибируя процессы анионной полимеризации.

Не исключено, что низкая эффективность инициирования ТБОЛ при полимеризации стирола в ТГФ обусловлена сходными причинами, т.е. связыванием основной части исходного инициатора в неактивные комплексы, поскольку отсутствие явно выраженного индукционного периода не дает оснований связать ее с медленным инициированием. Реакция ТБОЛ с 1,1-дифенилэтиленом (ДФЭ) также, по-видимому, подтверждает это предположение. Известно, что в среде ТГФ дифенилэтилен очень быстро и количественно присоединяется к литийалкилам [18]. В то же время реакция ДФЭ с ТБОЛ в среде ТГФ при комнатной температуре протекает очень медленно и с малым выходом. Образующийся раствор имеет обычный для карбанионов ДФЭ спектр ( $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм [22]), однако, судя по интенсивности спектра, даже при выдержке в течение 3–4 сут с ДФЭ реагирует не более 5% от исходного количества ТБОЛ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты работы показывают, что механизм инициирующего действия ТБОЛ достаточно сложен и в большой степени зависит от природы инициируемого мономера. Если основные закономерности инициирования и полимеризации бутадиена под действием ТБОЛ и

*n*-BuLi в общем одинаковы, то в случае стирола наблюдаются принципиальные различия в действии инициаторов со связями C–Li и Sn–Li. В толуоле скорость реакции стирола с ТБОЛ на несколько порядков ниже скорости реакции с *n*-BuLi. При полимеризации в ТГФ несомненно резко заниженная реакционная способность образующихся с ТБОЛ активных центров роста цепи по сравнению с “нормальным” полистириллитием. Стадия инициирования с ТБОЛ, по-видимому, протекает достаточно быстро, но при участии лишь небольшой доли исходного инициатора. Таким образом, вероятно, что особенности полимеризации стирола в малополярных средах в значительной мере связаны с различием в реакционной способности связей Sn–Li и C–Li в исходных инициаторах. В то же время в среде ТГФ определяющую роль на стадии как инициирования, так и роста цепи, по-видимому, играют сложные оловоорганические комплексы, образующиеся как инициатором, так и активными центрами за счет участия группы  $\text{R}_3\text{Sn}-$ .

Для понимания особенностей инициированной ТБОЛ полимеризации следует напомнить, что в случае стирола эффективность инициирования крайне низка, в то время как бутадиен инициируется количественно. Поэтому полимеризация стирола протекает в присутствии большого количества свободного ТБОЛ, что создает благоприятные условия для образования комплексов. Детали строения этих комплексов, как и причины столь разного поведения бутадиена и стирола в отношении инициирования по связи Sn–C, неясны и требуют дальнейшего изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsutsumi F., Sakakibara M., Oshima N. // Rubber Chem. Technol. 1990. V. 63. № 1. P. 8.
2. Horikawa Y., Takeda T., Takizawa T., Akazawa T., Fujio R., Fujimaki T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 6. P. 1183.
3. Quirk R.P., Jang S.H., Kim J. // Rubber Chem. Technol. 1996. V. 69. № 3. P. 444.
4. Ruiz-Santa Quiteria V., Sierra C.A., Gomez-Fatou J.M., Galan C., Fraga L.M. // Angew. Makromol. Chem. 1997. B. 246. S. 85.
5. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердин Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
6. Davies A.G. // Comprehensive Organometallic Chemistry II. / Ed. by Abel E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1995. V. 2. P. 283.

7. Schumann H., Schumann J. // Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Berlin: Springer, 1993. Sn. Pt 20. P. 84.
8. Hergenrother W.L., Bethea T.W., Doshak J.M. Pat. USA 5268439. 1993.
9. Bethea T.W., Hergenrother W.L., Clark F.J., Sarkar S.B. // Proc. Annual General Meeting of International Institute of Synthetic Rubber Producers, Phoenix, USA. 1994. P. TS93 // Chem. Abstrs. 1995. V. 123. 114869d.
10. Hergenrother W.L., Doshak J.M., Brumbaugh D.R., Bethea T.W., Oziomek J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 1. P. 143.
11. Hergenrother W.L., Bethea T.W. Eur. pat. 850944. 1996 // Chem. Abstrs. 1998. V. 129. P110015y.
12. Pakuro N., Shcheglova L., Arest-Yakubovich A., Akhmeteva E., Rogozhkina E., Petrovskii P. // Macromol. Chem. Phys. (в печати).
13. Арест-Якубович А.А., Аносов В.И., Басова Р.В., Золотарев В.Л., Изюмников А.Л., Кристальныи Э.В., Нахманович Б.И., Рогожкина Е.Д., Сиднева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
14. Arest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V. // Polym. Int. 1995. V. 37. № 3. P. 165.
15. Kobayashi K., Kawanisi M., Hitomi T., Kozima S. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 233. № 2. P. 299.
16. Литвиненко Г.И., Глазунова Е.В., Арест-Якубович А.А., Басова Р.В., Изюмников А.Л., Рогожкина Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 248.
17. Hsieh H.L. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 163.
18. Hsieh H.L., Quirk R.P. // Anionic Polymerization. New York: Marcel Dekker, 1996.
19. Виноградова Л.В., Згонник В.Н., Николаев Н.И., Ветчинова Е.П. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 8. P. 799.
20. Спирин Ю.Л., Гантмахер А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 2. С. 368.
21. Пакуро Н.И., Китайнер А.Г., Поляков Д.К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2644.
22. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
23. Bhattacharyya D.N., Lee C.L., Smid J., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 2. P. 612.
24. Van Beylen M., Van Lierde P., Zimm B., Szwarc M. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 2. P. 113.
25. Мальцев В.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 182.
26. Платэ Н.А., Мальцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1533.
27. Платэ Н.А., Мальцев В.В., Маркина В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 11. С. 831.

## Polymerization of Butadiene and Styrene Initiated by Tributyltin Lithium<sup>1</sup>

I. V. Zolotareva, N. I. Pakuro, and A. A. Arest-Yakubovich

Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—The reactions of polymerization of butadiene and styrene initiated by  $Bu_3SnLi$  were studied. It was found that the different behavior of initiators bearing Sn–Li and C–Li bonds is predominantly determined by the nature of monomer. Polymerization of butadiene catalyzed by  $Bu_3SnLi$  in hexane proceeds similarly to the same process initiated by  $n$ -BuLi. A quite different picture is observed in the polymerization of styrene. In toluene, the reactivity of a Sn–Li bond in the reaction of styrene addition is several orders of magnitude lower than that of a C–Li bond. As a result, polymerization initiated by  $Bu_3SnLi$  proceeds extremely slowly, and the molecular mass of the polymer is many times higher than the calculated value. In THF, styrene undergoes a rapid polymerization without any pronounced induction period when  $Bu_3SnLi$  is used as an initiator, and only a small fraction of the initial initiator is involved in the process. For the reaction of chain propagation, the rate is not only many times lower than that in the case of “usual” poly(styryllithium), which is determined by a contribution of free ions, but is almost two orders of magnitude lower than the rate of chain propagation involving poly(styryllithium) contact ion pairs. It is suggested that the specific features of styrene polymerization carried out in a nonpolar medium are mainly related to a difference in the rates of initiation involving Sn–Li and C–Li bonds, whereas a decreased reactivity of active centers due to complex formation with organotin groups is the determining factor in the case of THF.