

## О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРА ПРИ ИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 IX 1969

Обсужден механизм влияния растворителей на состав сополимера. Рассмотрены случаи, когда взаимодействие между активными центрами и растворителем настолько сильно, что оно может рассматриваться в качестве отдельного акта при реакции роста цепи. Выведены уравнения состава сополимера, учитывающие влияние растворителей. Табл. 1, библиографических ссылок 22.

Известно, что при ионной сополимеризации растворитель может влиять на состав сополимера, особенно при сополимеризации мономеров, сильно различающихся по химической природе [1—11].

При объяснении полученных результатов в основном принимается, что растворитель влияет на состав сополимера путем сольватации активного центра, а в некоторых случаях, что происходит сильное взаимодействие между активным центром и растворителем и образуются стабильные комплексы между ними, особенно при анионной сополимеризации [1—5, 10, 11]. Мнения исследователей по этому вопросу расходятся. Согласно Овербергеру с сотрудниками [6, 10], растворители влияют на состав сополимера двояко: а) растворитель сольватацией уменьшает количество сильно сольватирующегося мономера в сополимере путем уменьшения его концентрации вблизи растущего центра; б) растворитель так сильно сольватирует растущий центр, что затрудняет его реакцию с плохо сольватирующимся мономером.

Тобольский с сотрудниками [8] связывают изменение состава сополимера под действием растворителя со степенью ионности активного центра. Другие авторы [7] находят, что растворитель сольватацией влияет и на реакцию образования  $\pi$ -комплекса и его превращения в карбониевый ион, и принимают полную обратимость реакции роста цепи при сополимеризации стирола с изобутиленом по катионному механизму при  $-78^\circ$ , что, по-видимому, мало вероятно.

Если исключить зависимость состава сополимера от абсолютных концентраций мономеров, имеющую место в случае некоторых механизмов сополимеризации [12, 13], то влияние растворителей на скорость реакции роста цепи можно разделить на два случая: а) взаимодействие растворителя с реагентами, активным центром, реакционным комплексом в переходном состоянии очень слабо и влияние растворителя сводится к изменению диэлектрической постоянной среды; б) одно или несколько из вышеуказанных взаимодействий настолько сильны, что растворитель можно принять в качестве реагента, участвующего в элементарных актах реакции роста цепи, не расходующегося при реакции.

В тех случаях, когда растворитель сильно полярен или может сильно поляризоваться, и если в реакции участвуют ионы, ионные пары или сильно полярные группы, возможно сильное взаимодействие диполь-дипольного [14] или ион-дипольного характера, а в некоторых случаях взаимодействие с обменными силами. Так, если считать, что мнение Овербергера и Камат [6] правильно для случая сополимеризации *n*-хлорстирола с изобутиленом под действием бромистого алюминия и что в нитрометане мономеры реагируют с активными центрами согласно своим активностям, то, согласно расчетам, при эквимольной смеси мономеров в гексане концентрация изобутилена у активного центра очень низка и его отношение к концентрации *n*-хлорстирола составляет 0,12, тогда как в смеси мономеров оно равно 1. Следовательно, имеется довольно сильное взаимодействие между активным центром и *n*-хлорстиролом, а также между активным центром и растворителем (нитрометан).

При рассмотрении сольватации ионных пар при сополимеризации катионным механизмом нужно учитывать и то, что сильное взаимодействие возможно только между ионной парой и одной или двумя молекулами растворителя (мономера) со стороны карбкатиона или  $\pi$ -комплекса [15] ввиду пространственных факторов и сильного уменьшения силы ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия с увеличением расстояния между молекулами [16].

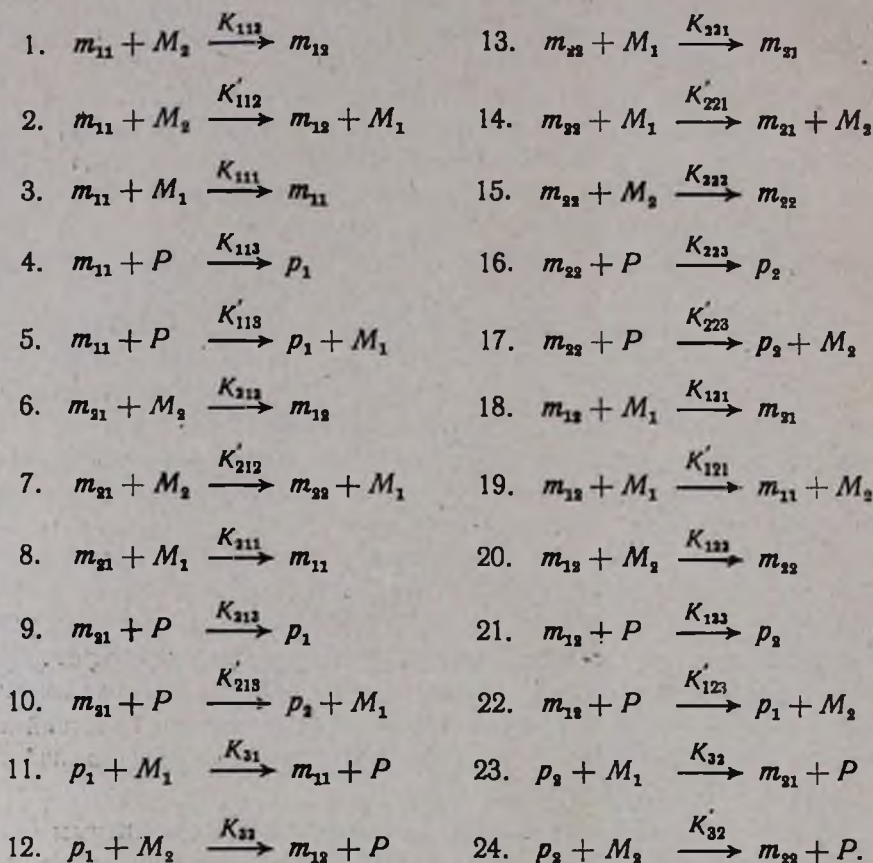
Некоторые из обычно используемых растворителей, кроме вышеуказанных взаимодействий, могут реагировать довольно сильно с электрофильными центрами. Так, например, ароматические углеводороды могут образовать  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы [17], кислородсодержащие растворители—оксониевые соединения, галогенсодержащие растворители—галогениевые соединения. Последние в случае йодониевых соединений довольно устойчивы, а в пользу образования хлорониевых соединений говорит работа Дэвиса и Буган [18].

В случае сильного взаимодействия растворителей с активным центром они в основном могут влиять на состав сополимера тремя способами: а) изменяя сольватацией активных центров соотношение констант скоростей роста цепи данного активного центра с мономерами; б) замещая (вытесняя) концевые единицы активных центров молекулами растворителя; в) фиксацией в цепи концевых единиц активных центров присоединением к концу цепи в тех случаях, когда возможно замещение концевых единиц другими молекулами или если реакции роста цепи обратимы.

Учет сильных взаимодействий в кинетике реакции сополимеризации даст возможность не только качественно объяснить влияние растворителей, но и количественно охарактеризовать их влияние, а через константы этих реакций подойти к количественному учету влияния растворителя на кинетику полимеризации и, в частности, на кинетику сополимеризации.

Согласно вышеизложенному, для учета влияния полярных или сильно поляризуемых растворителей на состав сополимера принимается следующая схема:

С х е м а 1.



В схемах через  $M_1$ ,  $M_2$  и  $P$  обозначены мономеры и растворитель, через  $m_{11}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$  и  $m_{12}$  — активные центры с соответствующими единицами мономеров в конце цепи,  $p_1$  — активный центр, заканчивающийся единицей мономера  $M_1$  и растворителем,  $p_2$  — мономером  $M_2$  и растворителем.

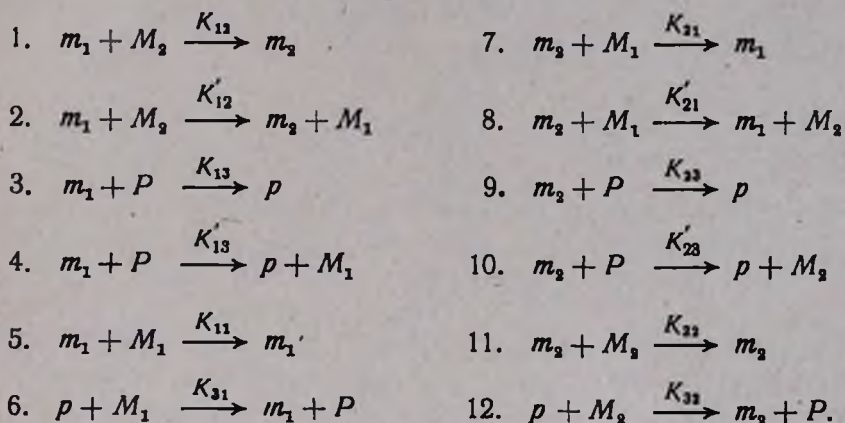
В вышеприведенной схеме учитывается влияние предыдущей группы на константы скорости реакции роста цепи, а также допускается, что молекулы мономера могут замещать единицы другого мономера в конце растущей цепи.

Вывод уравнения состава сополимера на основе вышеприведенной схемы не сопряжен с трудностями и аналогичен случаю, когда все реакции роста цепи обратимы [12]. Однако вследствие большого количества констант их определение затрудняется. В большинстве случаев для дан-

ной реакции сополимеризации с некоторым приближением можно принять более простые механизмы реакции.

Вышеприведенная схема сильно упростится, если не учитывать влияния предыдущей группы на активность концевой группы активного центра и если считать, что активные центры с концом молекул растворителя, независимо от предыдущих единиц мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , имеют одинаковую реакционную способность относительно двух мономеров. Такому случаю соответствует схема 2:

### С х е м а 2.



Так как имеют место все явления, которые учтены при выводе уравнения Майо и Льюиса [20], можем написать:

$$K_{31}[p][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + K'_{21}[m_2][M_1] =$$

$$= [m_1](K_{12}[M_2] + K_{13}[P] + K'_{13}[P] + K'_{12}[M_2]) \quad (1)$$

$$K_{12}[m_1][M_2] + K'_{12}[m_1][M_2] + K_{22}[p][M_2] =$$

$$= [m_2](K_{21}[M_1] + K_{23}[P] + K'_{21}[M_1] + K'_{23}[P]) \quad (2)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{A}{B} \quad (3)$$

$$A = K_{11}[m_1][M_1] + K_{31}[p][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] +$$

$$+ K'_{21}[m_2][M_1] - K'_{12}[m_1][M_2] - K'_{13}[m_1][P]$$

$$B = K_{22}[m_2][M_2] + K_{32}[p][M_2] + K_{12}[m_1][M_2] +$$

$$+ K'_{12}[m_1][M_2] - K'_{21}[m_2][M_1] - K'_{23}[m_2][P]$$

Совместное решение вышеприведенных уравнений дает:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{C}{D} \quad (4)$$

$$C = (K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{13}[P])[K_{31}[M_1](K_{21}[M_1] + K'_{21}[M_1] + K_{23}[P] + K'_{23}[P]) + K_{32}[M_2](K_{21}[M_1] + K_{21}[M_1])] \\ D = (K_{22}[M_2] + K_{21}[M_1] + K_{23}[P])[K_{32}[M_2](K_{12}[M_2] + K'_{12}[M_2]) + K_{31}[M_1](K_{12}[M_2] + K'_{12}[M_2])]$$

Вводя обозначения:  $r_1 = K_{11}/K_{12}$ ,  $r_2 = K_{22}/K_{21}$ ,  $C_1 = K'_{21}/K_{21}$ ,  $C_2 = K'_{12}/K_{12}$ ,  $r_3 = K_{13}/K_{12}$ ,  $r'_1 = K_{31}/K_{23}$ ,  $C'_1 = K'_{23}/K_{21}$ ,  $r_4 = K_{23}/K_{21}$ ,  $C'_2 = K'_{13}/K_{12}$ ,  $S = [M_1]/[M_2]$ ,  $S_1 = [P]/[M_2]$ , получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{(r_1 S + r_3 S_1 + 1)[(r'_1 S + 1)(C_1 + 1) + S_1(r_4 + C'_1)]}{(r_2 + r_4 S_1 + S)[(r'_1 S + 1)(C_2 + 1) + S_1(r_3 + C'_2)]} \quad (5)$$

При  $r_3 = r'_1 = C'_2 = r_4 = C'_1 = 0$  получается уравнение (6)

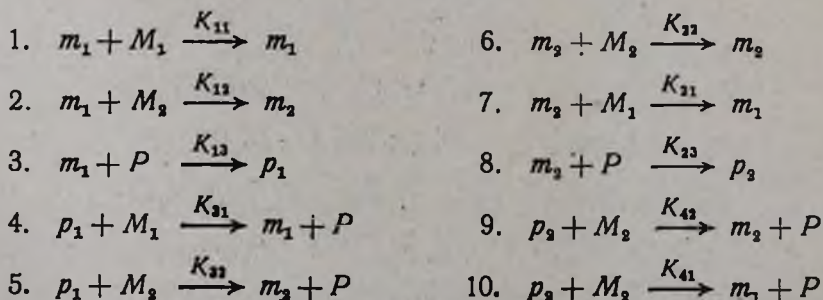
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{1 + C_1}{1 + C_2} \cdot \frac{r_1 S + 1}{r_2 + S} \quad (6)$$

совпадающее с уравнением, выведенным нами ранее [19] для данного случая. При  $C_1 = C_2 = 0$  получается уравнение Майо и Льюиса [20]. Исследуя реакцию сополимеризации в массе, можно определить константы  $r_1$ ,  $r_2$  и  $\frac{1 + C_1}{1 + C_2}$  уравнения (5), остальные константы можно

определить, исследуя зависимость состава сополимера от состава исходной смеси этих же мономеров в растворителе.

Если не имеет место реакция замещения концевых единиц растущего активного центра ни мономерами, ни растворителем, но растворитель присоединением к концу растущей цепи изменяет константы скоростей реакции этих активных центров с мономерами, механизм реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:

### С х е м а 3.



Принимая все предположения, которые учитывались при выводе уравнения Майо и Льюиса [20], можем написать:

$$K_{31}[p_1][M_1] + K_{32}[m_2][M_1] + K_{41}[p_2][M_1] = \\ = K_{12}[m_1][M_2] + K_{13}[m_1][P] \quad (7)$$

$$K_{13}[m_1][P] = K_{31}[p_1][M_1] + K_{32}[p_1][M_2] \quad (8)$$

$$K_{23}[m_2][P] = K_{41}[p_2][M_1] + K_{42}[p_2][M_2] \quad (9)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[m_1][M_1] + K_{31}[p_1][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + K_{41}[p_2][M_1]}{K_{22}[m_2][M_2] + K_{32}[p_1][M_2] + K_{12}[m_1][M_2] + K_{42}[p_2][M_2]} \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (7), (8), (9) и (10) дает:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{(r'_1 S + 1)(r_1 S + r_3 S_1 + 1)(S + r_4 S_1 + r'_2)}{(r'_2 + S)(r_2 + r_4 S_1 + S)(1 + r_3 S_1 + r'_1 S)} \quad (11)$$

где  $r_1 = K_{11}/K_{12}$ ,  $r_2 = K_{22}/K_{21}$ ,  $r'_1 = K_{31}/K_{32}$ ,  $r'_2 = K_{41}/K_{42}$ ,  $r_3 = K_{13}/K_{12}$ ,  $r_4 = K_{23}/K_{21}$ ,  $S = [M_1]/[M_2]$ ,  $S_1 = [P]/[M_2]$ .

В случае, когда  $r_1 = r'_1$  и  $r_2 = r'_2$ , из уравнения (11) получается уравнение Майо и Льюиса, так как растворитель не влияет на соотношение констант реакции роста цепи данного активного центра с мономерами.

Если не образуются последовательности  $M_2$  мономерных единиц, то  $r_2 = r'_2 = 0$  и из уравнения (11) получается уравнение (12):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r'_1 S + 1)(r_1 S + r_3 S_1 + 1)}{r'_1 S + r_3 S_1 + 1} \quad (12)$$

В том случае, когда концентрация растворителя столь велика, что все активные центры находятся в виде  $p_1$  и  $p_2$ , т. е. в присоединенном с растворителем виде, тогда  $r_3 S_1 \gg r_1 S + 1$ ,  $r_3 S_1 \gg r'_1 S + 1$  и  $r_4 S_1 \gg r'_2 + S$  и  $r_4 S_1 \gg r_2 + S$ , и из уравнения (11) получается уравнение:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{r'_1 S + 1}{r'_2 + S} \quad (13)$$

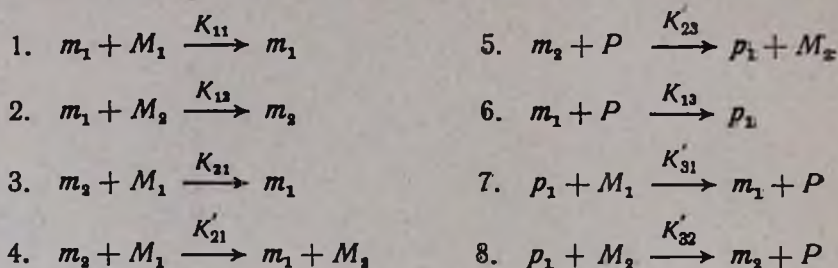
Таким образом, согласно приведенным уравнениям, константы  $r_1$  и  $r_2$  можно определить, исследуя зависимость состава сополимера от состава исходной смеси в массе. Константы  $r'_1$  и  $r'_2$  можно определить, исследуя зависимость состава сополимера от состава исходной смеси с таким количеством растворителя, выше которого не наблюдается зависимость между составом и количеством растворителя, а константы  $r_3$  и  $r_4$  можно определить, используя данные для промежуточных концентраций.

В качестве примера влияния растворителя на состав сополимера, согласно схеме 3, может быть рассмотрено влияние различных эфиров на сополимеризацию дивинила со стиролом под действием бутиллития [1, 2, 3], триэтиламина на сополимеризацию изопрена и стирола под дей-

ствием этиллития [5] и диэтилового эфира, диэтилсульфида, диэтиламина на сополимеризацию *n*-третбутилстирола, *n*-метилстирола и *m*-метилстирола со стиролом под действием бутиллития [8].

В случаях, когда один из мономеров не присоединяется к концу цепи с собственной единицей, уравнения состава сополимера сильно упрощаются. Для этого случая нами рассмотрена следующая схема:

#### С х е м а 4.



Стационарность взаимного превращения ионов  $m_1$ ,  $m_2$  и  $p_1$  выражается следующими уравнениями:

$$K_{12}[m_1][M_2] + K_{32}[p_1][M_2] = [m_2](K_{21}[M_1] + K'_{21}[M_1] + K'_{23}[P]), \quad (14)$$

$$K'_{23}[m_2][P] + K_{13}[m_1][P] = [p_1](K'_{31}[M_1] + K'_{32}[M_2]). \quad (15)$$

Отношение расхода мономеров, согласно схеме 4, будет:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[m_1][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + K'_{21}[m_2][M_1] + K'_{31}[p_1][M_1]}{K_{12}[m_1][M_2] + K'_{32}[p_1][M_2] - K'_{21}[m_2][M_1] - K'_{23}[m_2][P]}, \quad (16)$$

Совместное решение уравнений (14), (15) и (16) дает:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + r_1 S \frac{(r'_1 S + 1)(C_1 + 1) + C'_1 r'_1 S_1}{r'_1 S + r_3 S_1 + 1} + \\
 + r'_1 \frac{C'_1 S_1 + r_3 S_1 (S + C_1 S + C'_1 S_1)}{1 + r'_1 S + r_3 S_1}, \quad (17)
 \end{aligned}$$

где  $r_1 = K_{11}/K_{12}$ ,  $r'_1 = K'_{31}/K'_{32}$ ,  $C'_1 = K'_{23}/K_{21}$ ,  $r_3 = K_{13}/K_{12}$ ,  $C_1 = K'_{21}/K_{21}$ .

Когда сольватация активного центра не влияет на отношения окрестностей реакции роста цепи данного активного центра с мономерами, т. е. если  $r_1 = r'_1$ , из уравнения (17) получается:

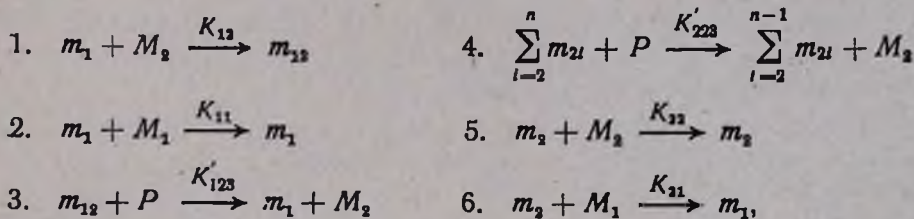
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + (1 + C_1) r_1 S + r_1 C'_1 S_1 \quad (18)$$

Если нет растворителя, т. е. если  $S_1 = 0$ , тогда из уравнения (17) получается уравнение, выведенное нами (19) для данного случая.

Уравнение (18) полностью описывает данные, полученные при исследовании влияния растворителей на состав сополимера бензальдегида со стиролом.

Возможен случай, когда мономеры заметно не замещают друг друга в конце растущей цепи, но единицы одного из мономеров здесь замещаются молекулами растворителя, однако последний не влияет на константы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , т. е. влияет на скорости реакции роста цепи обоих мономеров одинаковым образом. В этом случае реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:

## С х е м а 5.



где  $m_2 = m_{12} + \sum_{i=2}^n m_{2i}$ .

Если расход мономеров на другие реакции мал по сравнению с их расходом на реакции, приведенные в схеме 5, тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[m_1][M_1] + K_{21}[m_2][M_1]}{K_{12}[m_1][M_2] + K_{22}[m_2][M_2] - K'_{123}[m_{12}][P] - K'_{223} \sum_{i=2}^n [m_{2i}][P]} \quad (19)$$

Если имеют место равенства:

$$K_{12}[m_1][M_2] = K_{21}[m_2][M_1] + K'_{123}[m_{12}][P], \quad (20)$$

$$K_{12}[m_1][M_2] + K'_{223}[m_{22}][P] = [m_{12}](K_{21}[M_1] + K'_{123}[P] + K_{22}[M_1]), \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{m_{21}}{m_{21}} = \frac{m_{22}}{m_{22}} = \frac{m_{23}}{m_{23}} = \dots, \quad (22)$$

то совместным решением уравнений (19), (20), (21) и (22) и вводом следующих обозначений:  $r_1 = K_{11}/K_{12}$ ,  $r_2 = K_{22}/K_{21}$ ,  $C'_1 = K'_{223}/K_{21}$ ,  $C'_1 = K'_{123}/K_{21}$ ,  $S = [M_1]/[M_2]$ ,  $S_1 = [P]/[M_2]$  получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{(r_1 S + 1) + C'_1 S_1 (1 - \alpha)}{r_2 + S - C'_1 \alpha S_1} \quad (23)$$

и

$$C'_1 S_1 \alpha^2 - (r_2 + S + C'_1 S_1) \alpha + r_2 = 0. \quad (24)$$

Предполагая, что влияние растворителей на сополимеризацию *n*-хлорстирола с изобутиленом под действием четыреххлористого олова [6] происходит согласно схеме 5, мы использовали данные Овербергера и Камат [6] для расчета констант уравнения (23) и проверки описываемости этих данных уравнением (23). При расчете принимается, что в гексане реакции роста цепи происходят согласно схеме Майо и Льюиса, а при использовании более основных и полярных растворителей имеет место замещение единиц *n*-хлорстирола ( $M_2$ ) в конце растущей цепи молекулами растворителя (здесь неважно, каким образом был присоединен *n*-хлорстирол к концу цепи, а важно то, что если *n*-хлорстирол не замещается молекулами растворителя, то он входит в цепь сополимера).

Расчет приведен нами для растворителя—1,2-дихлорэтана [6]. Данные Иманиши и других [17] мы использовали для расчета соотношения молей растворителя и молей мономера  $M_2$ , т. е.  $S_1$ .

Используя константы  $r_1$  и  $r_2$ , определенные для растворителя—гексана, и данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси в 1,2-дихлорэтано при очень малом содержании мономера  $M_2$  в сополимере ( $\alpha \rightarrow 0$ ), рассчитана константа  $C'_1 = 0,25$ . Константа  $C'_1$  рассчитана, используя данные в дихлорэтано с большим содержанием  $M_2$  в сополимере;  $\alpha$  рассчитан, используя значение  $r_2 = 0,89$ , определенное Овербергером и Камат для сополимеризации в дихлорэтано и уравнение (25):

$$\alpha = P_{22}, \quad \text{а} \quad P_{22} = \frac{r_2}{r_2 + S}. \quad (25) \quad [22]$$

На возможность использования  $P_{22}$  для расчета по нашему уравнению указывают данные, дающие одинаковое распределение мономеров в цепи, если данная зависимость описывается двумя различными уравнениями, в которых не учитывается влияние предыдущих групп [21] (правильность этого доказывается обратным расчетом  $\alpha$  и  $P_{22}$  после определения констант; см. табл.), а также то обстоятельство, что распределению мономерных единиц в сополимере соответствует распределение соответствующих активных центров в сополимеризующейся смеси. Вышеуказанным способом определен  $C'_1 = 0,035$ .

Имея все константы уравнений (23) и (24), можно рассчитать молярные доли мономеров в сополимере для любого состава смеси мономеров, а также  $\alpha$ . Эти данные совместно с соответствующими данными, рассчитанными с использованием уравнения Майо и Льюиса, и констант  $r_1$  и  $r_2$ , определенные Овербергером и Камат [6] в дихлорэтано, приведены в таблице.

Несмотря на приближенный расчет констант сополимеризации, совпадение данных, приведенных в таблице, почти количественное.

Во всех случаях нами принимается, что реакции растворителей с активными центрами первого порядка; если они высшего порядка, в вы-

Таблиц

Мольные доли *n*-хлорстирола в сополимере (*n*-хлорстирол-изобутилен) и значения  $\alpha$ , рассчитанные по формулам (23) и (24) ( $r_1=1,1$ ,  $r_2=1,04$ ,  $C_1^*=0,035$ ,  $C_2^*=0,25$ ) и по уравнению Майо и Льюиса ( $r_1=2,8$ ,  $r_2=0,85$ )

| Мольные доли <i>n</i> -хлорстирола |                                          |               | $\alpha$ , рассчитанное по уравнению (24) | $P_{22}$ , рассчитанное по уравнению (25) |
|------------------------------------|------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| в смеси мономеров                  | в сополимере, рассчитанные по уравнениям |               |                                           |                                           |
|                                    | (23) и (24)                              | Майо и Льюиса |                                           |                                           |
| 0,2                                | 0,09                                     | 0,09          | 0,16                                      | 0,18                                      |
| 0,4                                | 0,22                                     | 0,23          | 0,35                                      | 0,37                                      |
| 0,5                                | 0,34                                     | 0,33          | 0,46                                      | 0,47                                      |
| 0,9                                | 0,90                                     | 0,88          | 0,87                                      | 0,89                                      |

веденных уравнениях  $S_1 = \frac{[P]^x}{[M_2]}$ , где  $x$  — порядок реакции по растворителю.

## ԻՌՆԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՀԱՄԱՏՆՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԼՈՒԹԻՋՆԵՐԻ ԱԶԴՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

### Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Քննարկված է իոնական համատեղ պոլիմերման ժամանակ փոքր փոխարկումների դեպքում համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա լուծիչների լուծման մեխանիզմը, երբ լուծիչի և ակտիվ կենտրոնի միջև փոխազդումն այնքան ուժեղ է, որ այն կարելի է դիտել իբրև քիմիական առանձին ակտ:

Ընդունվում է, որ լուծիչը կարող է ազդել համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա՝ ա) ակտիվ կենտրոնների սուլվատացման միջոցով փոխելով ակտիվ կենտրոնների հետ մոնոմերների ռեակցիաների արագությունների հարաբերությունը. բ) տեղակալելով ակտիվ կենտրոնների ծայրային միավորները. գ) պոլիմերային շղթայի մեջ ֆիքսելով ակտիվ կենտրոնի ծայրային միավորները այն դեպքում, երբ հնարավոր է այդ միավորի հեռանալը աճող ծայրից (դարձելիություն, տեղակալում և այլն):

Բերված ռեակցիաների մեխանիզմների հիման վրա արտածված են մոնոմերների կոնցենտրացիաներից համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը արտահայտող բանաձևեր (սխեմաներ 1—4):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН СССР, 119, 982 (1958).
2. А. А. Коротков, С. П. Минценгендлер, К. М. Алеев, Высокомол. соед., 2, 1811 (1960).
3. С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Л. Л. Данциг, А. А. Коротков, Высокомол. соед., 5, 121 (1963).
4. Ю. Л. Спириин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 1, 1258 (1959).
5. Ю. Л. Спириин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 2, 1082 (1960).
6. C. G. Overberger, V. G. Kamath, J. Amer. Chem. Soc., 85, 446 (1963).
7. Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, J. Polymer. Sci, 3A, 2455 (1965).
8. B. D. Phillips, T. L. Hanlon, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci, 2A, 423 (1964).
9. C. S. Marvel, J. F. Dunphy, J. Org. Chem., 25, 2209 (1960).
10. C. G. Overberger, F. M. Chapman, F. Wojnarowski, J. Polymer. Sci, 3A, 2865 (1965).
11. F. Dawans, G. Smets, Makromol. Chem., 59, 163 (1963).
12. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 8, 790 (1966).
13. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 8, 226 (1966).
14. M. Szwarc, Makromol. Chem., 89, 71 (1965).
15. W. E. Deorigny, H. H. Zelss, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4733 (1953). J. Manussen, F. S. Klein, J. Chem. Soc., 1960, 4203.
16. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. «Мир», Москва, 1964, стр. 443.
17. С. Ж. Коген, А. Стейнвизер, Р. В. Тафт, Современные проблемы физической органической химии, Изд. «Мир», Москва, 1967, стр. 448.
18. A. G. Davies, E. G. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1711.
19. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 9A, 2330 (1967).
20. F. K. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
21. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 10A, 1709 (1968).
22. Г. Алфред, Дж. Борер, Г. Марк, Соплимеризация. Изд. ИЛ, Москва, 1953, стр. 138.