

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА, ИНИЦИИРУЕМАЯ НАТРИЙ-НАФТАЛИНОМ В МАЛО ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Д. А. Соловых, А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер,  
С. С. Медведев

Полимеризация ненасыщенных соединений, инициируемая металлоароматическими комплексами в мало полярных средах, до сих пор не изучалась вследствие разложения таких инициаторов в неполярных растворителях.

Путем двухстадийного проведения процесса нами были впервые получены данные об энергиях активации и константах скорости гомогенной полимеризации стирола и бутадиена с натрийорганическими инициаторами в углеводородных средах в присутствии небольших добавок тетрагидрофурана.

Для исследования кинетики полимеризации применяли дилатометрическую методику. Заполнение дилатометра проводили в вакууме. Методика очистки веществ описана ранее [1].

Исследование кинетики предшествовала форполимеризация небольшого количества мономера ( $\sim \frac{1}{6}$  от исследуемого), инициированная натрий-нафталином (НН) в среде тетрагидрофурана (ТГФ). Полученные «живущие» полимеры служили инициаторами при полимеризации в среде толуола или кумола с небольшими добавками ТГФ.

Избыток ТГФ отбирали и «живущие полимеры» с точно измеренным количеством ТГФ растворяли в небольшом количестве углеводородного растворителя. Затем в дилатометр при замораживании последовательно конденсировали: углеводородный растворитель, мономер и снова углеводородный растворитель. Дилатометр помещали в термостат и его содержимое быстро перемешивали при размораживании. Скорость полимеризации измеряли в пределах каждого опыта при нескольких температурах (в интервале  $-60$ — $-35^\circ$ ), что позволяло более точно определить энергию активации. Действующую концентрацию инициатора определяли из данных о молекулярном весе из зависимости:  $c = 2 m/M_e$  [2] ( $m$  — количество заполимеризованного мономера,  $e$ ,  $c$  — количество молей инициатора,  $M_e$  — молекулярный вес полимера), характерной для «живущих» полимеров, синтезированных с металлароматическими инициаторами. Полученные результаты приведены в таблице.

При полимеризации бутадиена в присутствии 6,5% ТГФ молекулярный вес полимера, определенный из данных о вязкости, был гораздо ниже значения, рассчитанного по формуле  $M_e = 2m/a$  ( $a$  — количество молей НН), что обусловлено наличием реакции передачи цепи. По-видимому, в этих условиях имеет место реакция передачи цепи через толуол [3].

Из сравнения полученных данных с результатами полимеризации стирола и бутадиена в присутствии литийорганических инициаторов следует, что скорость полимеризации стирола и бутадиена в толуоле в приведенных условиях возрастает при переходе от литий- к натрийорганическим инициаторам [4].

**Полимеризация стирола и бутадиена в присутствии натрий-нафталина  
в углеводородных растворителях с добавками ТГФ**

Опыт, №	Содержа- ние ТГФ, об. %	Мономер	Исходная концен- трация мо- номера, моль/л	Раство- ритель	Концент- рация НН, моль/л	Темпера- тура поли- мериза- ции, °C	E, ккал/моль	$k - 50^\circ$ , л/моль·сек
1	2	Стирол	1,1	Толуол	0,002	-60—45	8000	0,15
2	2,5	»	1,14	Кумол	0,002	-60—45	7700	0,14
3 <sup>1</sup>	11,5	»	0,84	Толуол	0,004	-50	—	—
4	3,5	Бутадиен	1,3	»	0,003	-50—40	—	0,008
5	6,5	»	2,5	Кумол	0,002	-50—35	7500	0,006

<sup>1</sup> 100 %-ная полимеризация за 15—20 мин.

### Выводы

1. Разработана двухстадийная методика изучения кинетики полимеризации в присутствии натрий-нафталина в мало полярных средах.

2. Впервые определены энергии активации и константы скорости гомогенной полимеризации стирола и бутадиена, инициированной натрий-органическими соединениями в углеводородных средах с добавками тетрагидрофурана.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
31 III 1961

### ЛИТЕРАТУРА

- Л. М. Лаповская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 1391, 1960.
- R. Waak, M. Szwarc, A. Rembaum, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2026, 1957.
- Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., 4, 361, 1962.
- Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.

### POLYMERIZATION OF STYRENE AND BUTADIENE INITIATED BY SODIUM-NAPHTHALENE IN LOW-POLAR MEDIA

*D. A. Solovykh, A. A. Arrest-Yakubovich, A. R. Gantmakher,  
S. S. Medvedev*

### Summary

The activation energy and rate constants of the sodium-naphthalene initiated polymerization of styrene and butadiene in hydrocarbon solvents with additions of tetrahydrofuran have been determined for the first time, using a two stage reaction method.