

УДК 66.095.26:678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА ДИНАТРИЙТЕТРАМЕРОМ
 α -МЕТИЛСТИРОЛА**A. Ф. Подольский, Э. П. Скворцовиц, | A. А. Коротков**

При полимеризации α -метилстирола нафтинатрием реакция начинается по координационно-каталитическому механизму и продолжается по координационно-ступенчатому за счет образующихся в результате реакции обрыва «живых» полимеров [1].

При решении уравнений кинетики авторами [1] было сделано допущение, что живые полимеры продолжают полимеризацию по ступенчатому безобрывному механизму:



Целью настоящего исследования является определение погрешности, вызываемой этим допущением, и установление механизма полимеризации винильных мономеров живыми полимерами на примере α -метилстирола в тетрагидрофуране и динатрийтетрамера α -метилстирола.

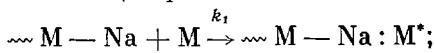
Некоторые авторы [2, 3] считают, что в подобных случаях рост полимерной цепи протекает на ионной паре и свободном анионе, образующемся в результате диссоциации этой пары. При таком механизме полимеризации должна быть прямая пропорциональность глубины полимеризации x условному времени ϕ [4, 5]:

$$x = \{[k_{p(\pm)} + k_{p(-)}(k_d n_0^{-1})^{1/2}] \cdot n_0 \cdot m_0^{-1}\} \phi,$$

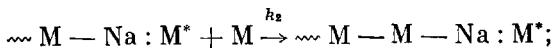
где $k_{p(\pm)}$, $k_{p(-)}$, k_d — соответственно константы роста на ионной паре, свободном анионе и константа диссоциации ионной пары; m_0 , n_0 — начальные концентрации мономера и живого полимера.

Оказалось, что в случае полимеризации α -метилстирола живым полимером при -78° в тетрагидрофуране такая зависимость не подтверждается — всегда имеется заметный индукционный период, и зависимость $x = F(\phi)$ далека от прямой пропорциональности (рис. 1, а и б). В силу этого приходится отказаться от вышеуказанной гипотезы [2, 3] и выдвинуть новую. Полученные результаты могут быть объяснены при допущении, что центрами полимеризации являются комплексные соединения исходного металлоорганического соединения (живого полимера) с мономером, и реакция полимеризации протекает по координационно-ступенчатому механизму [1], включающему следующие элементарные реакции:

1) зарождение активных центров

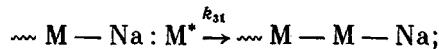


2) рост полимерных цепей

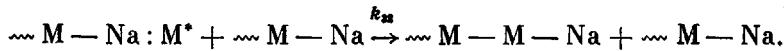


3) обрыв роста цепей, включающий:

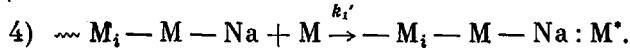
а) мономерный обрыв



б) бимолекулярный обрыв



Реакция обрыва роста цепей приводит к образованию высокомолекулярных живых полимеров, способных вновь стать центрами полимеризации:



Так как в течение всей полимеризации $n_0 = n + r + n^*$, то кинетика последней описывается системой из четырех дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dm}{d\tau} = (k_1n + k_1'r + k_2n^*) \cdot m, \quad (2)$$

$$-\frac{dn}{d\tau} = k_1 \cdot n \cdot m, \quad (3)$$

$$\frac{dn^*}{d\tau} = (k_1n + k_1'r)m - k_{31}n^* - k_{32}(n + r)n^*, \quad (4)$$

$$\frac{dr}{d\tau} = k_{31}n^* + k_{32}(n + r)n^* - k_1'r m, \quad (5)$$

где m , n , r , n^* — соответственно концентрации мономера, исходного и образовавшихся живых полимеров и активных центров.

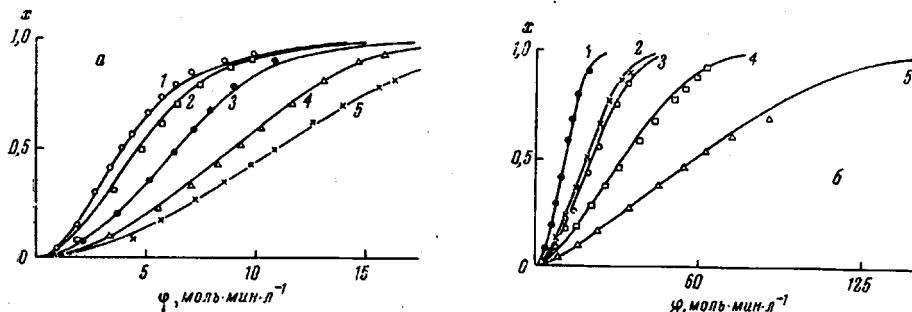


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации (x) от условного времени φ . Точки экспериментальные. Кривые рассчитаны для $k_1 = 0,15$; $k_2 = 24 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$; $k_{31} = 0,05$, $k_{32} = 14 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$ при $m_0 = 2,0$ и следующих значений n_0 , моль/л:

a: 1 — 0,075; 2 — 0,050; 3 — 0,024; 4 — 0,013; 5 — 0,009; b: 1 — 0,009; 2 — 0,004; 3 — 0,0035; 4 — 0,002; 5 — 0,001

Вследствие того, что строение исходных и образующихся в результате реакции обрыва живых полимеров одинаково, их реакционноспособность при взаимодействии с мономером также одинакова, т. е. $k_1 = k_1'$. В этом случае $n_0 = n^* + n'$, и кинетика реакции полимеризации может быть описана системой из двух дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{1}{m_0} (k_1n' + k_2n^*) \quad (6)$$

и

$$-\frac{dn'}{d\varphi} = \frac{dn^*}{d\varphi} = k_1n_0 - \left[k_1 + \frac{1}{m} (k_{31} + k_{32}n_0) \right] n^* + \frac{k_{32}}{m} (n^*)^2, \quad (7)$$

где $n' = n + r$ и $d\varphi = mdt$ [1, 4 5]; $x = (m_0 - m) / m_0$. Уравнение (7) будучи трансцендентным, не решается в явной форме. Для оценки величин констант элементарных реакций воспользуемся приближенным решением уравнения (7) для случая высоких начальных концентраций катализатора*, когда $k_1 + 1/m(k_{31} + k_{32}n_0) \gg k_{32}(n^*/m)$. Подставляя из уравнения (6) $n^* \approx m_0 / k_2 \cdot dx / d\varphi$ (допускается, что расход мономера на образование активных центров существенно меньше такового на рост полимерных цепей, т. е. $k_1 n' \ll k_2 n^*$) в уравнение (7), имеем:

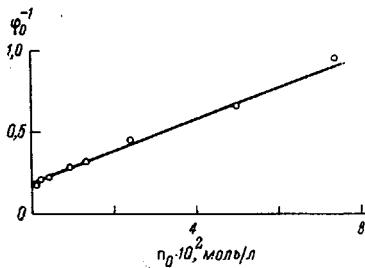


Рис. 2. Графическая зависимость $\varphi_0^{-1} = F(n_0)$, использованная для определения величины констант скоростей элементарных реакций k_1 , k_{31} и k_{32}

интегрирование которого приводит к выражению:

$$n^* = k_1 \cdot n_0 \varphi - \frac{k_1 m_0}{k_2} x + \frac{1}{k_2} (k_{31} + k_{32} n_0) \ln(1-x). \quad (9)$$

При небольшой глубине полимеризации (30–40%) значение $\ln(1-x)$ можно без особой погрешности заменить на $-x$; тогда уравнение (9) может быть представлено в виде

$$n^* = k_1 n_0 \varphi - \alpha \cdot \frac{m_0}{k_2} \cdot x, \quad (10)$$

где

$$\alpha = k_1 + \frac{1}{m_0} (k_{31} + k_{32} n_0).$$

Воспользовавшись значением n^* , получаем приближенное решение уравнения (6) для определения глубины полимеризации x в функции условного времени φ :

$$x \cong \frac{k_1 k_2 n_0}{m_0 \alpha^2} [\alpha \varphi + e^{-\alpha \varphi} - 1] \quad (11)$$

При определении кажущихся величин констант элементарных реакций использовали следующий прием: продолжение прямолинейной зависимости $x = F(\varphi)$ на участке $x = 0,2 – 0,5$ отсекает на оси абсцисс отрезок φ_0 и на оси ординат отрезок x_0 . Так как подобная зависимость реализуется для случая $e^{-\alpha \varphi} \cong 0$, то из уравнения (11) следует:

$$x \cong \frac{k_1 k_2 n_0}{m_0 \alpha^2} [\alpha \varphi - 1], \quad (12)$$

откуда

$$\frac{1}{\varphi_0} = \alpha = k_1 + \frac{1}{m_0} (k_{31} + k_{32} n_0)$$

и

$$k_1 = - \frac{m_0 x_0}{k_1 n_0 \varphi_0^2}$$

* Заметим, что данное неравенство соблюдается и для случая $n_0 < 10^{-2}$ моль/л, когда $k_{32}/k_1 < 100$.

Определенные таким образом величины кажущихся констант элементарных реакций (рис. 2) оказались равными: $k_1 = 0,15$; $k_2 = 24$; $k_{32} = 14$ ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{мин}^{-1}$); $k_{31} = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ (определен методом подбора). Кинетические кривые $x = F(\tau)$ и $x = F(\varphi)$, построенные на основании решения дифференциальных уравнений (2)–(5) с использованием зна-

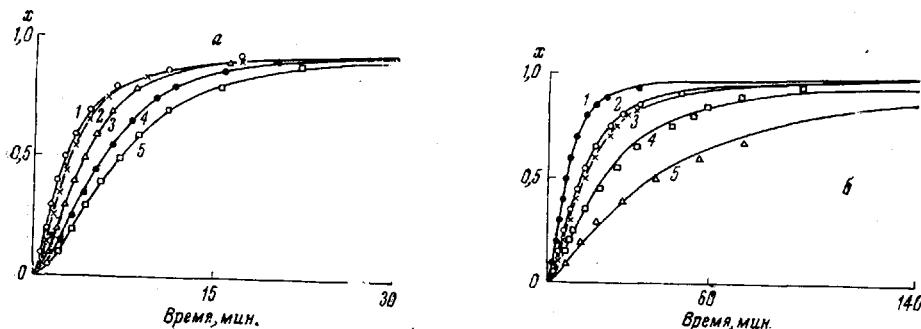


Рис. 3. Зависимость глубины полимеризации x от времени τ , рассчитанная для $m_0 = 2,0$ и следующих значений n_0 , моль/л:
а: 1 — 0,075; 2 — 0,050; 3 — 0,024; 4 — 0,013; 5 — 0,009; б: 1 — 0,009; 2 — 0,004; 3 — 0,0035;
4 — 0,002; 5 — 0,001 (значения констант см. рис. 1). Точки экспериментальные

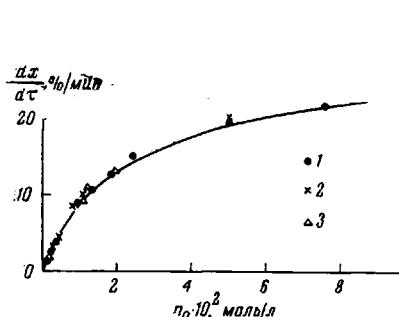


Рис. 4. Зависимость относительной скорости полимеризации $dx/d\tau$ от начальной концентрации живого полимера n_0 , рассчитанная для $m_0 = 2,0$ и $x = 0,3$ (значения констант см. рис. 1). Точки экспериментальные
1 — живой полимер; 2 — живой полимер + нафталин; 3 — нафталинатрий

чений приведенных констант с помощью счетно-вычислительных машин, хорошо описывают процесс вплоть до глубины полимеризации $x = 0,98$ (рис. 1, а и б и 3, а и б).

Дифференцирование уравнения (11) приводит к выражению для определения относительной скорости полимеризации:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 n_0}{a} (1 - x) [1 - e^{-\alpha\varphi}]. \quad (13)$$

Рассчитанная по уравнению (13) кривая зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации живого полимера для глубины полимеризации 30% совпадает с экспериментальными данными (рис. 4). Анализ уравнения (13) показывает, что для случая высоких начальных концентраций катализатора, когда возможно существование неравенства

$$k_{32} \frac{n_0}{m_0} > \left(k_1 + \frac{k_{31}}{m_0} \right) \quad \text{и} \quad \alpha\varphi > 4,$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 m_0}{k_{32}} (1 - x),$$

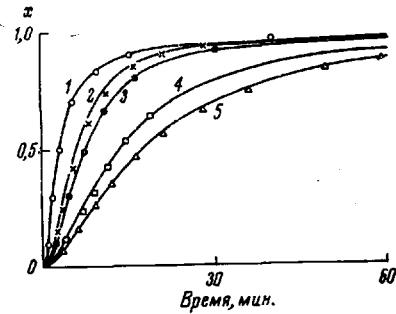


Рис. 5. Зависимость глубины полимеризации x от времени τ , рассчитанная для $m_0 = 2,0$ и следующих значений n_0 , моль/л:
1 — 0,05; 2 — 0,012; 3 — 0,008; 4 — 0,0035;
5 — 0,0025; 1, 2, 3 — живой полимер + нафталин; 4, 5 — нафталинатрий (значения констант см. рис. 1). Точки экспериментальные

т. е. скорость полимеризации не зависит от начальной концентрации катализатора. В качестве катализатора при полимеризации α -метилстирола в тетрагидрофуране при -78° мы применяли, кроме «живого» полимера, нафталиннатрий и «живой» полимер с нафталином (отношение нафталин : живой полимер = 1 : 1). Оказалось, что кинетика полимеризации α -метилстирола при использовании двух последних катализаторов аналогична таковой при полимеризации живым полимером без нафталина (рис. 4, 5).

Проведенные расчеты по изменению концентрации катализатора в процессе полимеризации показывают, что для случая вышеприведенных значений констант элементарных реакций катализатор полностью расходуется.

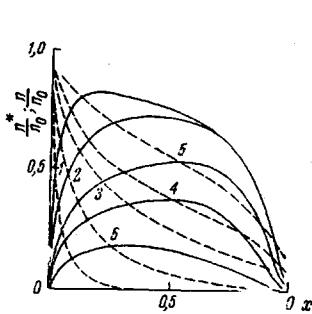


Рис. 6

Рис. 6. Изменение концентрации активных центров (n^*/n_0) и неиспользованной части катализатора (n/n_0) от глубины полимеризации x . Рассчитаны для $m_0 = 2,0$ и следующих значений n_0 , моль/л:
1 — 0,001; 2 — 0,002; 3 — 0,012; 4 — 0,024; 5 — 0,075; пунктируемые — n/n_0 ; сплошные — n^*/n_0 (значения констант см. рис. 1)

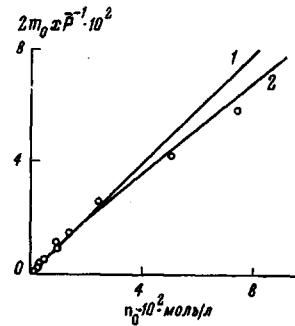


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость обратного коэффициента полимеризации P^{-1} от n_0 при полимеризации α -метилстирола живым полимером
Рассчитано для $m_0 = 2,0$ и $x = 1,0$. 1 — $P^{-1} = 2m_0x/n_0$; 2 — $P^{-1} = 2m_0x/n^* + r$
(значения констант см. рис. 1). Точки экспериментальные

дается при довольно низких значениях концентраций последнего ($n_0 \leq 0,010$ моль/л); при более высоких значениях n_0 становится заметной доля неиспользованного катализатора (рис. 6), что должно сказаться на среднечисленном коэффициенте полимеризации (рис. 7), определяемом в данном случае из выражения

$$\bar{P} = 2 \frac{m_0 x}{n_0 - n} = 2 \frac{m_0 x}{n^* + r}.$$

Таким образом, изучение изменения молекулярного веса с глубиной полимеризации при высоких начальных концентрациях «живого» полимера может служить дополнительным доказательством механизма полимеризации.

Теперь рассмотрим допустимость замены сложной вышеприведенной реакции полимеризации, включающей четыре элементарных реакции, одной псевдомолекулярной. Подобная замена в работе [1] позволила описать кинетику реакции координационно-ступенчатой полимеризации одним уравнением простой бимолекулярной реакции (1). В этом случае:

$$-\frac{dm}{d\tau} = k_4 r' m,$$

откуда

$$x = k_4 \frac{r'}{m_0} \varphi, \quad (14)$$

где r' — концентрация образующихся в результате реакции обрывка А в [1] живых полимеров, равная начальной концентрации n_0 в данной работе.

Сравнение уравнений (11) и (14) приводит к выражению для определения величины аппроксимированной константы:

$$k_4 = \frac{k_1 k_2}{\alpha^2 \varphi} [\alpha \varphi + e^{-\alpha \varphi} - 1] = \frac{k_1 k_2}{\alpha} \left[1 - \frac{1 - e^{-\alpha \varphi}}{\alpha \varphi} \right]$$

Для случая $\alpha \varphi \gg 1$ выражение $\frac{1 - e^{-\alpha \varphi}}{\alpha \varphi} \ll 1$

и

$$k_4 = \frac{k_1 k_2}{k_1 + \frac{1}{m_0} (k_{31} + k_{32} n_0)} \quad \text{или: } \frac{1}{k_4} = \frac{1}{k_2} + \frac{k_{31} + k_{32} n_0}{k_1 k_2 m_0},$$

т. е. величина аппроксимированной константы k_4 зависит от начальной концентрации живого полимера, что хорошо подтверждается экспериментально в данной работе (рис. 8), а также для случая полимеризации стирола живым полистиролом натрия [5, 6]. При малых концентрациях живого полимера ($n_0 = r' \rightarrow 0$) $k_4 \approx 22 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$ (в [1] $k_4 = 25,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$). Так как при полимеризации α -метилстирола нафталиннатрием концентрация образующегося в результате реакции обрыва роста цепей АВ живого полимера невелика ($r' = 0,4 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$), см. рис. 4 работы [1]), то введенное нами допущение в [1] достаточно точно передает характер второй стадии полимеризации.

Из рис. 1, а и б видно, что наибольшие ошибки в этом случае будут в области малых ($x = 0 - 0,2$) и больших ($x = 0,8 - 1,0$) глубин превращения. Как уже отмечалось нами ранее [4], для правильного суждения о механизме протекания реакции полимеризации необходимо анализировать зависимость глубины полимеризации x от обычного и условного времени на всем протяжении x , так как наиболее полную информацию можно получить при анализе малых ($x < 0,2$) и больших ($x > 0,8$) глубин превращения. Изучение кинетики полимеризации только при средних глубинах превращения может привести к неправильному взгляду на механизм протекания реакции полимеризации [2, 3].

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные при изучении кинетики полимеризации α -метилстирола низкомолекулярным «живым» поли- α -метилстирилнатрием в тетрагидрофуране при -78° являются убедительным доказательством, что реакция полимеризации протекает по координационно-ступенчатому механизму.

В связи с этим считаем необходимым коротко рассмотреть ошибочность критических замечаний Фигини [7] относительно предложенного нами координационно-ступенчатого механизма полимеризации стирола живым полистиролнатрием [5].

Автор [7] допускает наличие квазистационарного состояния на всем протяжении значений x для реакции полимеризации, состоящей из трех элементарных реакций [5] *.

* Элементарные реакции в [5] соответствуют таковым (1) — (4) настоящего сообщения за исключением реакции мономерного обрыва (3а). Необходимо заметить, что в [5] нами допущена опечатка: условием приближения следует считать $m \geq 0,5 \cdot m_0$, а не $m \leq 0,5 \cdot m_0$.

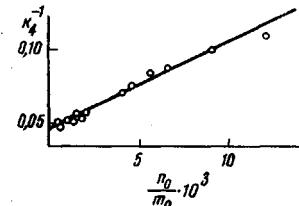


Рис. 8. Экспериментальная зависимость обратной величины кажущейся константы скорости роста при полимеризации α -метилстирола живым полимером при $m_0 = 2,0 \text{ моль/л}$

Принимая $n^* = \text{const}$ в течение всего процесса полимеризации, Фигини [7] из зависимости *

$$\frac{dn^*}{d\tau} = (k_1 m - k_3 n^*) (n_0 - n^*) \quad (3)[7]$$

получает два решения: $n_1^* = n_0$ и $n_2^* = \frac{k_1}{k_3} \cdot m$. Первое решение удовлетворяет допускаемому автором [7] условию квазистационарности, однако в этом случае из зависимости

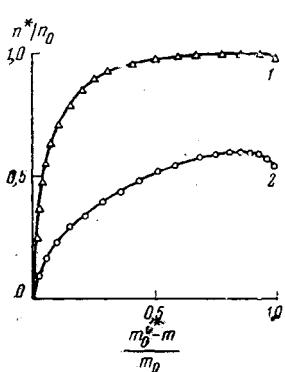


Рис. 9. Зависимость концентрации активных центров (n^* / n_0) от глубины полимеризации x . Рассчитаны для констант: $k_1 = 90$; $k_2 = 750$; $k_3 = 200$ л. моль⁻¹сек⁻¹ и для: 1 — $m_0 = 0,54$, $n_0 = 0,0108$ моль/л (условия опытов Шульца [8]); 2 — $m_0 = 0,06$ и $n_0 = 0,0124$ моль/л (условия опытов Шварца [6]) (точки расчетные)

при $n_1^* = n_0$ следует: $-dm/d\tau = k_2 n_0 m$, т. е. реакция полимеризации состоит из одной элементарной реакции, что противоречит предложенной нами схеме [5] и экспериментальным данным [2, 3, 5, 6] и должно быть отброшено, как не имеющее смысла.

Из второго решения следует $n_2^* \neq \text{const}$, т. е. при наличии трех элементарных реакций система не может находиться в квазистационарном состоянии (рис. 6, 9) и, следовательно, допущение Фигини [7] квазистационарности неверно.

Заметим, что реакция полимеризации с тремя элементарными константами на некоторых участках глубины полимеризации x может иметь период кажущейся квазистационарности, когда изменение концентрации активных центров невелико (рис. 9, кривая 1 на участке $0,95 > x > 0,2$; кривая 2 на участке $0,9 > x > 0,6$).

На таких участках экспериментатор может не заметить кривизны зависимости $\ln m_0/m$ от времени полимеризации (рис. 10 кривые 2, 4). При прослеживании зависимости $x = F(\varphi)$ небольшая кривизна замечается, и тем самым обнаруживается сложный характер реакции (рис. 10, кривые 1, 3).

Во второй части замечаний [7] утверждается, что проведенное в [5] приближенное решение дифференциальных уравнений (см. выше уравнения (2) [7] и (3) [7]), приводящее к выражению:

$$x \cong \frac{k_1 k_2 n_0}{m_0 \left(k_1 + k_3 \frac{n_0}{m_0} \right)^2} \left[\left(k_1 + k_3 \frac{n_0}{m_0} \right) \varphi + e^{-(k_1 + k_3 n_0/m_0) \varphi} - 1 \right], \quad (13)[7]$$

является неправильным.

Из уравнения (13) [7] в результате его дифференцирования и некоторых преобразований с учетом $n_0 = n + n^*$ автор [7] получил выражение:

$$\frac{dn^*}{dt} = k_1 \cdot m (n_0 - n^*) - k_3 \frac{m}{m_0} \cdot n_0 \cdot n^*. \quad (15)[7]$$

На основании сопоставления уравнений (3) [7] и (15) [7] Фигини заключает, что решение уравнения (3) [7] возможно только для случая

* Так как уравнения из нашей статьи [5] Фигини в своей работе [7] приводит под собственной нумерацией, то при разборе ошибок автора [7] мы сохраним введенную им нумерацию с указанием индекса [7] после соответствующего уравнения.

$n \approx n_0$ и $m \approx m_0$, т. е. для небольших глубин превращения катализатора и мономера, а не для $m \geq 0,5 m_0$, как указано нами [5].

В ошибочности такого заключения легко убедиться, преобразовав уравнения (3) [7] и (15) [7] следующим образом:

$$\frac{dn^*}{d\tau} = k_1 \cdot m (n_0 - n^*) - k_3 (n_0 - n^*) \cdot n^* = k_1 \cdot n_0 \cdot m \left\{ \frac{n}{n_0} - \frac{k_3 n_0}{k_1 m_0} \left(1 - \frac{n}{n_0} \right) \frac{n/n_0}{m/m_0} \right\} \quad (3a)[7]$$

$$\frac{dn^*}{d\tau} = k_1 m (n_0 - n^*) - k_3 \frac{m}{m_0} \cdot n_0 n^* = k_1 \cdot n_0 \cdot m \left\{ \frac{n}{n_0} - \frac{k_3 n_0}{k_1 \cdot m_0} \times \left(1 - \frac{n}{n_0} \right) \right\}. \quad (15a)[7]$$

Из сравнения представленных уравнений (3a) [7] и (15a) [7] следует, что они различаются только наличием множителя $\frac{n/n_0}{m/m_0}$, и это различие

исчезает на всем протяжении реакции, если $n/n_0 \approx m/m_0$, т. е. когда относительная степень превращения живого полимера и мономера меняется симбатно. Это и есть условие приближения при решении уравнения (3) [7].

Так как в опытах Шварца [6], и тем более Шульца [8], при полимеризации стирола полистирилнатрием $\frac{n}{n_0} \gg \frac{k_3 n_0}{k_1 m_0} \left(1 - \frac{n}{n_0} \right)$, то даже для случая $0,5 < \frac{n/n_0}{m/m_0} < 1,5$ погрешность в определении n^* лежит в пределах $\pm 5\%$ при $x = 0 - 0,5$, т. е. лежит в пределах погрешности опытов.

Таким образом, уравнение (2) [7] и (3) [7] решены правильно, а обратное утверждение Фигини [7] ошибочно *.

Как правило, приближенно выведенные уравнения зависимости $x = F(\varphi)$ используются нами только для определения величин констант элементарных реакций: прослеживание зависимостей $x = F(\tau, \varphi)$, $n^* = F(x)$; $\bar{P} = F(x)$ на всем протяжении x производится с помощью счетно-вычислительных машин (рис. 1, 3 - 7, 9, 10 настоящего сообщения и рис. 3 в [5]).

В заключение заметим, что с позиций предложенного нами координатно-ступенчатого механизма [5] возможно объяснить большинство экспериментально наблюдаемых зависимостей, необъяснимых с позиций существующих представлений [2, 3].

* В правильности решения уравнений (2) [7] и (3) [7], приводящего к приближенному выражению (13) [7], можно убедиться, проследив ход решения аналогичных уравнений (6) и (7) настоящего сообщения.

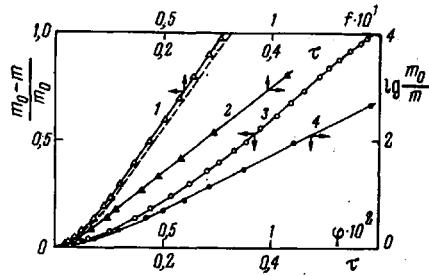


Рис. 10. Зависимость глубины полимеризации $\frac{n_0 - n}{n_0}$ от условного времени φ (1 и 3) и $\lg \frac{n_0 - n}{n_0}$ от времени τ (2 и 4).

1 и 2 — условия опытов Шульца [8]; 3 и 4 — условия опытов Шварца [6] (значения констант и условия см. рис. 9) (точки расчетные, пунктирующая линия рассчитана по приближенному уравнению (17))

С нашей точки зрения, возникшая в последнее время между Шварцем [9] и Шульцем [10, 11] дискуссия по поводу различий величин констант $k_{\text{р}\pm}$, $k_{\text{р}}$ и $k_{\text{дис}}$ вызвана тем обстоятельством, что указанные авторы базируются на других представлениях о механизме реакции. Если исходить из выдвинутых нами представлений [5], предмет дискуссии отпадает, так как в этом случае скорость реакции полимеризации не связана с диссоциацией живых полимеров, а кажущаяся величина k_p определяется выражением:

$$k_p \cong \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_3 \frac{n_0}{m_0}}$$

и зависит только от концентрации мономера и живого полимера.

При $n_0 = \text{const}$ величина k_p возрастает с увеличением начальной концентрации мономера m_0 . Для примера на рис. 10 приведены рассчитанные зависимости для опытов из работ [6, 8] с использованием ранее найденных нами величин констант [5]. Для случая $m_0 = 0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ получено $k_p = 403 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ (кривая 4); для $m_0 = 0,54 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ получено $k_p = 680 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ (кривая 1). В работах [6, 8] соответственно получены 405 и 660 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$.

Экспериментальная часть

Катализатор динатрийтетрамер α -метилстирола получали при взаимодействии 0,7 M раствора α -метилстирола в тетрагидрофуране с зеркалом натрия в вакууме при комнатной температуре. Натрийнафталин получали аналогичным образом. Динатрийтетрамер α -метилстирола с добавкой нафталина получали при взаимодействии натрийнафталина с раствором α -метилстирола в тетрагидрофуране при комнатной температуре; соотношение $m_0/n_0 = 2 : 1$. Подготовка мономера, растворителя, анализ катализатора и проведение полимеризации описаны в работе [1].

Выводы

- Изучена кинетика полимеризации α -метилстирола низкомолекулярным «живым» поли- α -метилстирилнатрием при -78° в тетрагидрофуране.
- Определены величины кажущихся констант скоростей элементарных реакций на основании уравнений кинетики, выведенных при допущении протекания реакции полимеризации по координационно-ступенчатому механизму.
- С помощью счетно-вычислительных машин прослежено совпадение следующих ожидаемых закономерностей с экспериментально найденными:

$$x = F(\tau, \varphi); \quad P = F(n_0); \quad \frac{dx}{d\tau} = F(n_0).$$

- Показано, что сложная реакция полимеризации в области глубин превращения $x = 0,2-0,8$ с достаточной степенью точности может быть описана одной псевдомономолекулярной реакцией для всех начальных концентраций катализатора с константой, являющейся сложной функцией катализатора.

- Установлено, что кинетика полимеризации α -метилстирола в тетрагидрофуране при -78° натрийнафталином аналогична кинетике при использовании в качестве катализатора низкомолекулярного «живого» натрийполи- α -метилстирола. Небольшие количества нафталина не влияют на скорость полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., 8, 1952, 1966.
2. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, I. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
3. H. Hostalka, R. V. Fugini, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 71, 198, 1964.
4. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., 8, 332, 1966.
5. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, J. Polymer Sci., B3, 901, 1965.
6. C. Geacintov, I. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2508, 1962.
7. R. V. Fugini, J. Polymer Sci., B4, 332, 1966.
8. R. V. Fugini, H. Hostalka, K. Hurm, G. Löhr, G. V. Schulz, Z. Physik. Chem., 45, 286, 1965.
9. K. I. Toelle, I. Smid, M. Szwarc, J. Polymer Sci., B3, 1037, 1965.
10. R. V. Fugini, G. Löhr, G. V. Schulz, J. Polymer Sci., B3, 989, 1965.
11. H. Hostalka, G. V. Schulz, J. Polymer Sci., B3, 1043, 1965.

POLYMERIZATION OF α -METHYLSTYRENE WITH DISODIUMTETRAMER OF α -METHYLSTYRENE

A. F. Podol'skiti, E. P. Skvortsevich, A. A. Korotkov

Summary

Polymerization of α -methylstyrene caused by its disodium tetramer, as an example of reaction where catalyst models end of propagating chain has been studied at -78°C in tetrahydrofuran. Experimental data have been explained in terms of mechanism involving following elementary steps: 1) rising of active centers at reaction of «living» polymer with monomer; 2) chain propagation; 3) mono- and bimolecular termination resulting in high molecular «living» polymers retaining capacity to turn into active centers again. Kinetic equations have been approximately solved, elementary rate constants have been determined and by means of computers correlation of expected dependences of $x = F(\tau, \varphi)$ and $\frac{dx}{d\tau} = F(n_0)$ with the experimental ones has been followed. Possibility to adequately describe the behavior of the reaction with complicated coordination—ster mechanism at conversions $x = 0,2\text{--}0,8$ with one pseudo-monomolecular rate constant, which is complex function of catalyst concentration has been shown. The polymerization rates of α -methylstyrene with sodium naphtalene and on living polymer are equal. Minor additions of naphtalene to the living polymer (1:1) do not effect polymerization rate.