

4. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
5. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1988. С. 304.
6. Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Сазонова Е. В., Иванова Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 235.
7. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. // Докл. АН ССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 113.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1224.
9. Додонов В. А., Чиняева О. Ю., Гришин Д. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 470.

Нижегородский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
25.07.91

УДК 541.64:547(315+253.3)

© 1992 г. Р. В. Басова, Е. В. Глазунова, И. В. Золотарева,  
В. Л. Золотарев, В. С. Глуховской, Г. А. Кулакова,  
А. А. Арест-Якубович

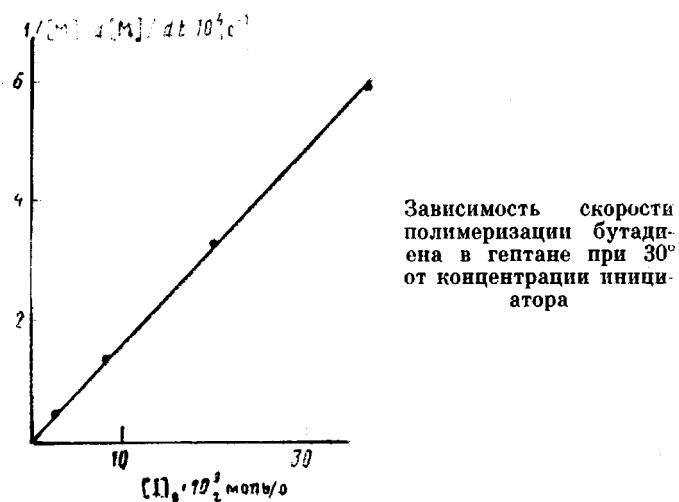
## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

Найдено, что при полимеризации бутадиена с натриевыми инициаторами в углеводородной среде интенсивность передачи цепи на растворитель (толуол) падает при снижении концентрации активных центров; скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора. Высказано предположение об участии в процессе ассоциированных форм активных центров.

Полимеризация бутадиена под действием натрийсодержащих инициаторов в углеводородных растворителях был посвящен в последнее время ряд сообщений [1–3]. Однако практически во всех случаях использовались дополнительные агенты, стабилизирующие натриевые активные центры,— электронодоноры либо металлоорганические комплексообразователи (алюминийалкилы или аллоксиды лития). Полимеризация в отсутствие стабилизирующих добавок ранее лишь кратко упоминалась в контексте реакций передачи цепи на растворитель [2, 4]. В настоящей работе приводятся более полные сведения об этом процессе.

Методики очистки реагентов, проведения опытов и определения молекулярно-массовых характеристик полимеров методом ГПХ описаны ранее [1, 5]. В работе использовали модельный натрийорганический инициатор, синтезированный по описанной ранее методике [2] в среде толуола, либо инициатор аналогичного типа, полученный в гептане. Все опыты проводили при 30°.

Ранее было показано, что полимеризация бутадиена под действием натриевых инициаторов в среде толуола характеризуется очень интенсивной передачей цепи на растворитель [1]. При последующем исследовании этого явления было обнаружено, что относительная интенсивность передачи цепи, а следовательно, и молекулярная масса образующихся полимеров, в значительной мере зависят от концентрации инициатора. Соответствующие данные представлены в таблице. Приведенные значения отношения констант передачи и роста цепи  $k_p/k_t$  рассчитаны из ве-



личин молекулярной массы полимеров при 100%-ной конверсии мономера с помощью соотношения [1, 6]

$$\bar{M}_n = 91 - 54P_t / (1 - \alpha P_t \ln \alpha).$$

где  $\alpha = (k_n/k_p)([T] : [M]_0)$  и  $P_t = [M]_0 : [I]_0$ ;  $[M]_0$ ,  $[I]_0$  и  $[T]$  соответственно начальные концентрации мономера, инициатора и толуола (поскольку в данном случае практически каждая молекула олигомера со-

**Характеристики ММР полимеров бутадиена, полученных в среде толуола при 30° ( $[M]_0 = 3$  моль/л)**

$[I]_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$M_T \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\alpha \cdot 10^3$	$\frac{k_n}{k_p} \cdot 10^3$
7,5	21	0,34	0,60	90	37
0,4	404	0,84	2,05	18	7,2
0,24	690	1,59	4,2	7	2,8

держит концевой фрагмент толуола, при расчете экспериментально найденные значения  $\bar{M}_n$  должны быть уменьшены на соответствующую величину).

Как видно из таблицы, при концентрации инициатора ниже  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л относительная интенсивность передачи цепи резко падает. Объяснение этого эффекта разными порядками реакций передачи и роста цепи по активным центрам маловероятно. Значительно более правдоподобным представляется участие в процессе разных форм активных центров — ассоциатов и мономерных (или менее ассоциированных) форм, из которых высшие ассоциаты, преобладающие при высоких концентрациях, характеризуются более высокой склонностью к передаче цепи. С таким предположением хорошо согласуется обнаруженное ранее резкое снижение интенсивности передачи цепи при введении электронодоноров, также вызывающих спад ассоциированных форм [1].

Далее при исследовании кинетики процесса было найдено, что во всех случаях изменение скорости во времени следует закону первого порядка по мономеру. Порядок реакции по концентрации инициатора в интервале  $(2-40) \cdot 10^{-3}$  моль/л (полимеризация в среде гептана) близок к первому (рисунок) в отличие от полимеризации с литиевыми [7] и ка-

лиевыми [8] инициаторами, для которых характерен дробный порядок. Наличие первого порядка по инициатору позволяет предположить участие в актах роста всех активных центров и оценить величину суммарной константы роста цепи:  $k_p = 1,6 \cdot 10^{-2}$  л/моль·с. Это значительно меньше, чем константа роста цепи на мономерных формах бутадиениллитиевых активных центров (для которой приводится величина  $k_p > 0,8$  л/моль·с [9]), однако вследствие более высокой действующей концентрации активных центров общая скорость полимеризации с натриевым инициатором в области  $[I]_0 > 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л выше, чем с литиевым.

В изученном интервале  $[I]_0$  не наблюдалось заметных изменений микроструктуры полимеров (содержание 1,2-звеньев около 60%), однако, как отмечалось ранее [5], при крайне низких значениях  $[I]_0$ , реализующихся при полимеризации на зеркале свободного металла, образуются полимеры с заметно пониженным содержанием 1,2-звеньев.

Таким образом, совокупность приведенных результатов позволяет сделать вывод о том, что в процессе полимеризации бутадиена с натриевыми инициаторами в углеводородной среде в обычном интервале  $[I]_0$  ( $10^{-3} - 10^{-2}$  моль/л) ассоциированные формы активных центров играют большую роль, чем в литиевой полимеризации, где по имеющимся в литературе оценкам [9] даже при  $[I_0] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л до 90% полимера образуется на мономерных формах.

#### Список литературы

1. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
2. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Изюмников А. Л., Кристальный Э. В., Магортов А. Н., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В., Соколова А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2428.
3. Свиркин Ю. Я., Подольный Ю. Б., Рабовская Р. В., Кроль В. А., Рыжова В. Н., Каменев Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1623.
4. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В., Изюмников А. Л., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 554.
5. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальный Э. В., Арест-Якубович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
6. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 12. P. 1605.
7. Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1971. 668 с.
8. Басова Р. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 2. С. 368.
9. Shamanin V. V., Melenevskaya E. Yu., Sgonnik V. H. // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 3. P. 175.

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

Поступила в редакцию  
31.07.94