

УДК 541.64:547(538.141+315.2)

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЕВОГО ИНИЦИАТОРА
В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ**

©1993 г. Г. И. Литвиненко, Е. В. Глазунова, А. А. Арест-Якубович, Р. В. Басова,
А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожкина

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10*

Поступила в редакцию 26.05.92 г.

Проведен анализ основных закономерностей, определяющих кинетику процесса и молекулярные массы полимеров, образующихся при безобрывной сополимеризации в условиях передачи цепи на растворитель. Экспериментально исследована сополимеризация стирола (M_1) с бутадиеном (M_2) под действием гомогенных натриевых инициаторов в углеводородной среде: определены константы сополимеризации $r_1 = 0.42$, $r_2 = 0.3$, а также относительная константа передачи цепи на толуол при гомополимеризации $M_1 : k_t / k_p = 4 \times 10^{-5}$. Рассчитанные зависимости начальных скоростей процесса и молекулярных масс сополимеров от исходного состава мономерной смеси хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Статистические сополимеры бутадиена со стиролом, получаемые анионной полимеризацией в растворе, находят широкое применение в качестве синтетических каучуков общего назначения, успешно конкурируя с продуктами эмульсионной полимеризации [1]. Однако все имеющиеся в литературе данные по константам анионной сополимеризации этих мономеров, за исключением ряда не нашедших пока практического применения систем на основе щелочно-земельных металлов, получены исключительно с литийорганическими соединениями как в индивидуальном виде, так и в присутствии сокатализаторов, вводимых для выравнивания реакционной способности мономеров [1 - 4]. Сведения о натрийинициированной сополимеризации ограничиваются цитируемым в ряде обзоров [3, 4] кратким сообщением о том, что в присутствии триэтилциннатриевого комплекса в бензole получены следующие значения констант: $r_1 = 0.96$ (стирол) и $r_2 = 1.6$ (бутадиен) [5].

Известно также, что полимеризация бутадиена с натриевыми инициаторами в среде ароматических растворителей, особенно в толуоле, сопровождается интенсивной передачей цепи на растворитель [6]. Указания о протекании передачи цепи на толуол, но значительно менее интенсивной, имеются и для полимеризации стирола с литиевыми [7 - 9] и натриевыми [10, 11] инициаторами, однако данные об интенсивности

процессов передачи цепи при сополимеризации этих мономеров отсутствуют.

В связи со все более возрастающим интересом к замене лития в процессах анионной полимеризации более доступными щелочными металлами (например, работа [12]) представляло интерес провести исследование реакционной способности бутадиена и стирола, а также реакций передачи цепи на растворитель (толуол) при их сополимеризации в углеводородных средах под действием натриевых инициаторов. При этом из-за недостаточной разработанности количественной теории процессов безобрывной анионной сополимеризации оказалось необходимым вывести общие уравнения для расчета кинетических и молекулярно-массовых характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

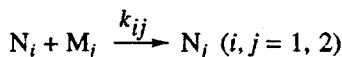
Методики очистки реагентов и проведения опытов описаны ранее [13, 14]; все эксперименты проводили при 30°C. В работе использовали растворимый в углеводородах натрийорганический инициатор 1.1.3-трифенилпропилнатрий, синтезированный по методике [15] в среде толуола, либо аналогичный алкильный инициатор, полученный в среде гептана [16]. Константы сополимеризации рассчитывали по уравнению Файнемана-Росса [17] методом наи-

меньших квадратов; сополимеры для этой цели получали в среде циклогексана (во избежание возможных ошибок, вносимых концевыми ароматическими фрагментами при передаче цепи) при конверсии 10 - 20%. Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом ГПХ на приборе фирмы "Waters" с набором из трех ультрастирагелевых колонок 10^2 , 10^3 и 10^4 Å. Элюент - ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин. Средние ММ исследованных образцов оценивали с использованием значений Q -фактора [14, 18], рассчитанных по аддитивной схеме, полагая $Q = 21.2$ для бутадиеновой [14] и 41 для стирольной части сополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные уравнения

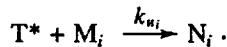
Для количественного описания процесса необходимо обычную кинетическую схему сополимеризации, включающую четыре реакции роста цепи [4]



(иницирование предполагается мгновенным), дополнить двумя реакциями передачи цепи



сопровождающимися быстрым реинициированием [19]



Здесь M_i и N_i - мономер и активный центр i -го типа, T - растворитель, T^* - промежуточная активная частица. С учетом быстрого реинициирования изменение во времени суммарной концентрации мономера $M = M_1 + M_2$ описывается уравнением

$$\begin{aligned} -\frac{dM}{dt} &= k_{11}M_1N_1 + k_{12}M_2N_1 + k_{21}M_1N_2 + \\ &+ k_{22}M_2N_2 + k_{Ti}TN_1 + k_{T2}TN_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Воспользовавшись принципом квазистационарности ($k_{12}M_2N_1 = k_{21}M_1N_2$) и тем, что вследствие отсутствия кинетического обрыва $N_1 + N_2 = I_0$ (I_0 - начальная концентрация инициатора), найдем

$$N_1 = I_0 \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + ar_2 x_2}, \quad N_2 = I_0 \frac{ar_2 x_2}{r_1 x_1 + ar_2 x_2}, \quad (2)$$

где $x_i = M_i / M$ - молярная доля i -го мономера в реакционной смеси, $a = k_{11} / k_{22}$ - отношение кон-

тант скоростей роста при гомополимеризации мономеров M_1 и M_2 .

Введем параметр $\alpha_{\text{эфф}} = \alpha_1 r_1 x_1 + \alpha_2 r_2 x_2$, имеющий смысл эффективной интенсивности реакции передачи цепи ($\alpha_1 = k_{Ti}T / k_{11}M_0$, $\alpha_2 = k_{T2}T / k_{22}M_0$), тогда с учетом соотношений (2) уравнение (1) можно переписать в виде

$$-\frac{1}{k_{11}I_0} \frac{dM}{dt} = \frac{M(r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2) + \alpha_{\text{эфф}} T}{r_1 x_1 + ar_2 x_2}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются основными для расчета кинетики и молекулярно-массовых характеристик. Применим их для решения некоторых конкретных задач.

Начальные скорости безобрывной сополимеризации

Для начальных стадий процесса, когда можно пренебречь изменением состава мономерной смеси, а также расходом мономера в актах реинициирования, из уравнения (3) легко получить, что экспериментально определяемая эффективная константа первого порядка $k' \equiv -(1/M)(dM/dt)$, описывающая изменение суммарной концентрации мономеров во времени, равна $k' = k_{22} f$, где $k_{22}' = k_{22}I_0$ - эффективная константа первого порядка при гомополимеризации мономера M_2 , а параметр f равен

$$f = \frac{a(r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2)}{r_1 x_1 + ar_2 x_2}. \quad (4)$$

Проанализируем выражение (4). В зависимости от соотношения между r_1 , r_2 и a начальная скорость сополимеризации может либо изменяться с ростом x_1 монотонно, либо проходить через максимум или минимум. Пусть для определенности $a \geq 1$. Легко показать, что минимум реализуется при $r_1 > a(2 - r_2)$, максимум - при $r_1 < 2 - ar_2$, во всех остальных случаях f монотонно изменяется с увеличением доли мономера, полимеризующегося с более высокой скоростью. Очевидно, при $a = 1$ во всех случаях, кроме $r_1 = r_2 = 1$, изменение эффективной константы происходит немонотонно: при $r_1 + r_2 > 2f$ имеет максимум, при $r_1 + r_2 < 2$ - минимум. Экстремальное значение начальной скорости $f = 2(\sqrt{r_1 r_2} + 1) / (\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2})^2$ достигается при $x_1 = (1 + \sqrt{r_1/r_2})^{-1}$. Заслуживают внимания два важных частных случая. При "идеальной" сополимеризации ($r_1 r_2 = 1$), характерной для анионных процессов [4], возможен либо монотонный рост скорости по мере увеличения

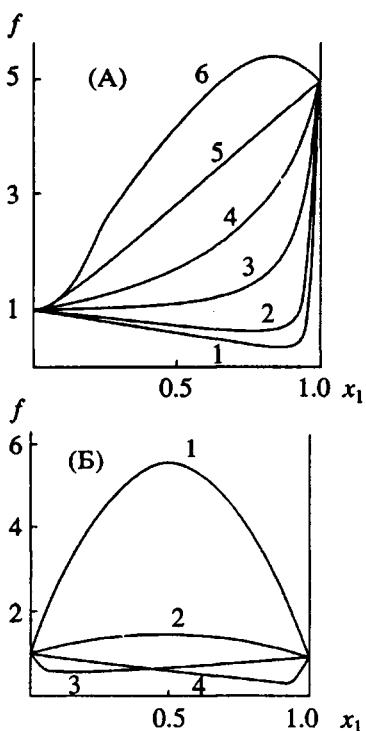


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации (функция f) от состава мономерной смеси при $\alpha = 5$ (А) и 1 (Б). А: на кривых 1 - 5 $r_1r_2 = 1$; $r_1 = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 1.0 (4); 10 (5); на кривой 6 $r_1 = 0.5$, $r_2 = 0.2$; Б: $r_1 = r_2 = 0.1$ (1); $r_1 = r_2 = 0.5$ (2); $r_1 = 5$, $r_2 = 0.2$ (3); $r_1 = 0.1$, $r_2 = 10$ (4).

x_1 , либо прохождение скорости через минимум; появление максимума невозможно. В случае статистической сополимеризации ($r_1 = r_2 = 1$) величина f монотонно возрастает с увеличением x_1 . Типичные примеры кривых зависимости функции f от состава мономерной смеси приведены на рис. 1.

В этой связи уместно напомнить, что наличие экстремумов на зависимости начальной скорости-состав хорошо известно для процессов радикальной сополимеризации (например, работа [20]). Однако при интерпретации этих эффектов основное внимание обычно уделяется актам обрыва радикалов либо зависимости скорости инициирования от состава мономерной смеси. В рассматриваемом же случае экстремальная форма зависимости определяется собственно стадией роста цепи.

Следует отметить, что выражение (2) и все связанные с ним получены в предположении о первом порядке всех реакций по инициатору. В случае дробного порядка, например при ассоциации активных центров, все результаты оста-

нутся справедливыми при замене в выражении (2) I_0 на концентрацию свободных активных центров $KI_0^{1/n}$ (K – константа равновесия реакции ассоциации, n – степень ассоциации активных центров), если, конечно, считать, что степень ассоциации активных центров разного типа одинакова. Случай, когда кинетический порядок реакции активных центров типа N_1 и N_2 различен, требует особого рассмотрения.

Молекулярные массы

Математический аппарат для расчета молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в условиях передачи цепи на растворитель, разработан только для гомополимеризации [6, 19]. В частности, изменение среднечисленной степени полимеризации P_n с ростом конверсии мономера $u = (M_0 - M) / M_0$ для монофункционального инициатора определяется известным выражением [19]

$$P_n = \frac{\beta u}{1 - \beta \alpha \ln \frac{1 - u + \alpha}{1 + \alpha}}, \quad (5)$$

которое при 100%-ной конверсии переходит в выражение

$$P_n = \frac{\beta}{1 - \beta \alpha \ln \alpha}. \quad (5a)$$

Здесь $\beta = M_0 / N_0$ – среднечисленная степень полимеризации в отсутствие передачи на растворитель.

Очевидно, на начальной стадии сополимеризации, когда изменение состава сополимеров незначительно, выражение (5) останется справедливым при

$$\alpha = \frac{\alpha_{\text{зф}}}{r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2}.$$

Это же выражение будет верно для любых конверсий в тех случаях, когда состав мономерной смеси в ходе процесса не меняется, т.е. при $r_1 = r_2 = 1$ или при азеотропной сополимеризации; в последнем случае с учетом зависимости азеотропного состава от r_1 и r_2 эффективная интенсивность передачи равна

$$\alpha_{\text{зф}} = \frac{\alpha_1 r_1 (1 - r_2) + \alpha_2 r_2 (1 - r_1)}{1 - r_1 r_2}.$$

Однако в общем случае выражение (5) не может быть применено для сополимеризации, так как в ходе процесса меняется состав мономерной смеси и соответственно меняется соотношение между концентрациями N_1 и N_2 растущих цепей с

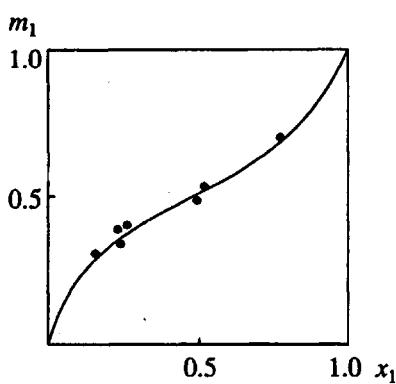


Рис. 2. Молярная доля стирола m_1 в сополимере с бутадиеном, полученным с RNa в толуоле при 30°C , в зависимости от состава мономерной смеси. Сплошная кривая проведена для $r_1 = 0.42$, $r_2 = 0.3$.

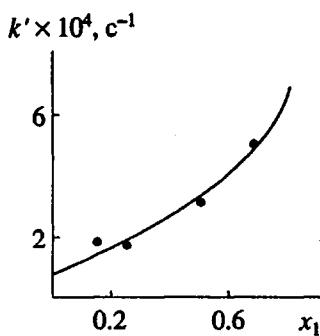


Рис. 3. Зависимость константы начальной скорости сополимеризации стирола с бутадиеном под действием RNa в толуоле при 30°C от состава мономерной смеси. Точки – экспериментальные данные, кривая – расчет по уравнению (4) при $r_1 = 0.42$ и $r_2 = 0.30$.

разными концевыми звеньями, различающимися своей активностью в передаче цепи. Проведем расчет среднечисленных ММ сополимера; ограничимся среднечисленной степенью полимеризации P_n , которая по определению равна $P_n = (M_0 - M) / N$, где N – суммарная концентрация макромолекул в системе (активных и “мертвых”). Как следует из молекулярно-кинетической схемы, концентрация цепей увеличивается в результате реакций передачи со скоростью

$$\frac{dN}{dt} = k_{T1} TN_1 + k_{T2} TN_2. \quad (6)$$

При $t = 0$ $N = I_0$. Для расчета изменения P_n в ходе процесса следует учесть зависимости N_1 и N_2 от состава мономерной смеси, который изменяется с ростом конверсии мономера согласно интегральному соотношению [21]

$$\ln(1-u) = \frac{r_1}{1-r_1} \ln \frac{x_2}{x_{20}} + \frac{r_2}{1-r_2} \ln \frac{x_1}{x_{10}} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \ln \frac{x_1-x_1^*}{x_{10}-x_1^*}, \quad (7)$$

где $x_1^* = (1-r_2)/(2-r_1-r_2)$, а x_{10} – начальный состав мономерной смеси. Уравнение (6) с учетом выражения (7) и формул (2) можно переписать в виде

$$\frac{1}{I_0} \frac{dN}{du} = \beta \frac{\alpha_{\phi}}{\alpha_{\phi} + (1-u)(r_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 + r_2 x_2^2)}. \quad (8)$$

Система уравнений (7) – (8) в общем случае не имеет аналитического решения. При произвольных значениях r_1 , r_2 и начальном составе x_{10} P_n

рассчитывается путем численного интегрирования этих уравнений.

Константы сополимеризации

Данные о зависимости начальных составов сополимеров от состава исходной мономерной смеси приведены на рис. 2. Экспериментальные точки хорошо описываются теоретической кривой при значениях $r_1 = 0.42$, $r_2 = 0.3$ (здесь и далее индекс 1 относится к стиролу, 2 – к бутадиену). Эти результаты несколько отличаются от приведенных выше данных работы [5], но подтверждают близость констант сополимеризации

Таблица 1. Молекулярные массы сополимеров стирола с бутадиеном (сополимеризация в толуоле при 30°C)

I_0 , ммоль/л	T, моль/л	M_0 , моль/л	x_1	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	
				эксперимент	расчет
5.85	6.53	2.66	0	0.34	0.34
2.21	5.76	3.11	0.17	0.50	0.51
2.50	6.01	2.52	0.22	0.70	0.48
2.13	5.77	2.84	0.50	1.50	1.09
2.16	5.81	2.92	0.68	3.70	3.47
2.90	7.80	0.79	1.00	16.2	16.2

бутадиена и стирола при сополимеризации с натриевыми инициаторами (в отличие от литийиницированной сополимеризации, где реакционная способность этих мономеров резко различается [1, 3, 4]). Как видно из рис. 2, при малом содержании стирола в мономерной смеси сополимер обогащен стиролом, а при высоком – бутадиеном; азеотропная сополимеризация наблюдается при содержании стирола около 55 мол.%. Таким образом, мономеры проявляют тенденцию к чередованию звеньев ($r_1 r_2 \sim 0.1$), что, как указано выше, нетипично для анионной сополимеризации углеводородных мономеров [1 - 4]. Причины такого поведения пока неясны.

Кинетика сополимеризации

На рис. 3 представлены данные о непосредственно измеряемой константе начальной скорости первого порядка $k' = -d(\ln M) / dt$. Видно, что экспериментальные данные хорошо ложатся на теоретическую кривую, рассчитанную по уравнению (4) с использованием указанных выше значений r_1 и r_2 , что подтверждает адекватность использованной выше молекулярно-кинетической схемы процесса.

Сравнение с ранее опубликованными результатами показывает, что, как и с соединениями лития [22], скорость гомополимеризации бутадиена с натрием в толуоле ($k' = 7.7 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) выше, чем в гептане при тех же условиях ($k' = 3.5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [16]). Стирол полимеризуется значительно быстрее, чем бутадиен; согласно предварительным оценкам, полученным в настоящей работе, $k' = (2 - 8) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, как в координационных (полимеризация с литиевыми инициаторами в углеводородной среде), так и в типично анионных процессах, к которым обычно относят полимеризацию со щелочными металлами в электронодонорных средах, раздельная сополимеризация стирола протекает быстрее, чем бутадиена

Таблица 2. Значения k_t/k_p при полимеризации в толуоле с различными щелочными металлами (комнатная температура)

Мономер	Значения k_t/k_p	
	литий	натрий
Стирол	5×10^{-6} [7] (60°C) 1×10^{-5} [9]	$\sim 4 \times 10^{-5}$ (настоящая работа)
	$\leq 1 \times 10^{-7}$ [6]	0.037 [16]

[1, 3, 23, 24]. В то же время в отношении констант сополимеризации исследуемый процесс, для которого $r_1 \sim r_2$, занимает промежуточное положение между координационными ($r_1 \ll r_2$ [1, 3, 24]) и типично анионными ($r_1 \gg r_2$ [23, 24]) процессами. Из этого следует, что основной причиной, обуславливающей отмеченное выше изменение относительной реакционной способности мономеров (падение активности бутадиена и рост активности стирола в ряду полимеризационных систем: литий, углеводородная среда → натрий, углеводородная среда → натрий, ТГФ), является изменение скоростей перекрестного роста. Действительно, как можно заключить из имеющихся данных, величина отношения k_{12}/k_{21} в перечисленных системах составляет соответственно $\sim 10^4$ [25], 50 (настоящая работа), ~ 1 [23].

Передача цепи на толуол

Экспериментальные данные, характеризующие молекулярные массы полимеров при сополимеризации стирола с бутадиеном в толуоле, приведены в табл. 1. С помощью уравнения (5а) для константы передачи цепи на растворитель при гомополимеризации стирола получено $k_t/k_p = 4 \times 10^{-5}$. Близкое значение можно получить при оценке по формуле (5а) данных работы [11], в которой при полимеризации стирола с Na- α -метилстирольным инициатором в присутствии 0.5 - 1% ТГФ при 20°C получено значение средневязкостной ММ, равное $(20 - 30) \times 10^3$ при $\beta = 10^5$.

Представляется интересным сопоставить результаты, характеризующие передачу цепи на толуол в процессах гомополимеризации обоих мономеров с различными щелочными металлами (табл. 2). При таком сопоставлении бросается в глаза особое положение инициированной натрием полимеризации бутадиена. Действительно, если при полимеризации стирола интенсивность передачи цепи близка для обоих металлов (лития и натрия), то при полимеризации бутадиена переход от лития к натрию вызывает рост k_t/k_p не менее чем на 4 порядка. В результате этого при полимеризации с натрием значение k_t/k_p для бутадиена на 3 порядка выше, чем для стирола, в то время как с литием растущие бутадиеновые цепи проявляют даже меньшую склонность к передаче цепи на толуол, чем стирольные.

Для объяснения причин такого резкого отличия поведения полибутадиенилнатрия в отношении передачи цепи на растворитель от других систем, приведенных в табл. 2, требуются дополнительные исследования. Возможно, что этот факт, как и отмеченное ранее выпадение полибутадиенилнатрия из общей закономерности, характеризующей изменение величины k_t/k_p ,

в ряду щелочных металлов [6, 26], связан с повышенной ролью ассоциированных форм при полимеризации бутадиена с натриевыми инициаторами в углеводородной среде [16].

Как видно из табл. 1, молекулярная масса сополимеров в довольно широком интервале составов сохраняется на относительно низком уровне, характерном для полимеризации бутадиена. Это понятно, так как из-за весьма высокого отношения констант перекрестного роста ($k_{12} / k_{21} \sim 50$) в соответствии с уравнениями (2) почти во всем диапазоне изменения x_1 будут преобладать активные центры бутадиенильного типа (N_2), характеризующиеся высокой склонностью к передаче цепи. В табл. 1 приведены также значения \bar{M}_n , рассчитанные по уравнениям (7) и (8). Учтено, что при полной конверсии среднечисленная молекулярная масса \bar{M}_n связана с полученным из расчетов значением P_n соотношением $\bar{M}_n = P_n(\mu_1 x_{10} + \mu_2 x_{20}) + \mu_t(1 - I_0 / N)$, где μ_i — молекулярная масса i -го мономера, μ_t — молекулярная масса толуола. Видно, что расчетные и экспериментальные ММ вполне удовлетворительно согласуются.

Таким образом, в работе не только впервые получены экспериментальные данные, характеризующие кинетику и молекулярные массы полимеров при сополимеризации с натриевыми инициаторами, но и разработаны расчетные методы, позволяющие адекватно количественно описать указанные процессы. В то же время для более строгой интерпретации полученных экспериментальных результатов крайне желательны дополнительные исследования. В частности, ценную информацию могло бы дать изучение характера распределения мономерных звеньев в цепи сополимера: полезно было бы также и выявление зависимости наблюдаемых закономерностей от концентрации активных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шаталов В.П., Коштуненко Л.В., Розиноер Я.М., Ковалев Н.Ф., Холодницкая Г.В. // Синтетический каучук. 2-е изд. / Под ред. Гармонова И.В., Л.: Химия, 1983. С. 215.
- Монахов Ю.Б., Толстиков Г.А. Катализическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
- Гантмахер А.Р. // Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968. С. 173.
- Morton M. // Copolymerization / Ed. by Ham G.E. New York: Interscience, 1964. P. 421.
- Korotkov A.A. // Angew. Chem. 1958. B. 70. N. 1. S. 85.
- Литвиненко Г.И., Арест-Якубович А.А., Золотарев В.Л., Басова Р.В. Молекулярно-массовые характеристики полимеров бутадиена в растворах процессах анионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1989.
- Gatzke A.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. N. 8. P. 2281.
- Wang L.S., Favier J.C., Sigwalt P. // Polym. Commun. 1989. V. 30. N. 8. P. 248.
- Пакуро Н.И., Рогожкина Е.Д., Полков Д.К. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 47.
- Brower F.M., McCormick H.W. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. N. 5. P. 1749.
- Brooks B.W. // Chem. Commun. 1967. N. 2. P. 68.
- Арест-Якубович А.А., Золотарев В.Л., Золотарева И.В., Басова Р.В. Матер. Всесоюз. конф. "Каучук-89. Проблемы развития науки и производства". М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. Ч. 1. С. 37.
- Басова Р.В., Нахманович Б.И., Кристальный Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
- Арест-Якубович А.А., Аносов А.А., 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.
- Арест-Якубович А.А., Аносов А.А., Басова Р.В., Золотарев В.Л., Изюмников А.Л., Кристальный Э.В., Махортов А.Н., Нахманович Б.И., Рогожкина Е.Д., Сиднева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2428.
- Басова Р.В., Глазунова Е.В., Золотарева И.В., Золотарев В.Л., Глуховской В.С., Кулакова Г.А., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 45.
- Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
- Hendrikson J.Q., Moore J.C. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. N. 1. P. 167.
- Nanda V.S., Jain S.C. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. N. 12. P. 1605.
- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М.: Наука, 1966.
- Meyer V.E., Lowry G.G. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. N. 8. P. 2843.
- Шаталов В.П., Кирчевская И.Ю., Самоцветов А.Р., Проскурина Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2042.
- Szwarc M. Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes. New York: Interscience, 1968.
- Долгоплоск Б.И., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. 2-е изд. М.: Наука, 1985.
- Ohlinger R., Bandermann F. // Makromol. Chem. B. 181. N. 9. S. 1935.
- Басова Р.В., Рогожкина Е.Д., Нахманович Б.И., Кристальный Э.В., Изюмников А.Л., Сиднева В.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 614.

Sodium-Initiated Copolymerization of Styrene and Butadiene in Hydrocarbon Medium

G. I. Litvinenko, E. V. Glazunova, A. A. Arrest-Yakubovich, R. V. Basova,
A. L. Izumnikov, and E. D. Rogozhkina

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – An analysis of the main factors determining the process kinetics and molecular masses of polymer formed in a nonterminating copolymerization accompanied by chain transfer to solvent is reported. The copolymerization of styrene (M_1) with butadiene (M_2), initiated by homogeneous organosodium initiators in hydrocarbon medium, was also investigated experimentally. The following reactivity ratios were found: $r_1 = 0.42$, $r_2 = 0.3$. A relative chain transfer constant to toluene for homopolymerization of styrene was also determined: $k_t/k_p = 4 \times 10^{-5}$. The calculated dependences for the initial rates of copolymerization and molecular masses of copolymers on the initial monomer feed composition are in good agreement with those obtained experimentally.