

Б. Л. Ерусалимский
С. Г. Любецкий

**Процессы
ионной
полимеризации**



На примерах винильных, диеновых и гетероциклических мономеров в книге изложены основные закономерности реакций образования макромолекул в системах ионного типа.

Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий

Процессы ионной полимеризации



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
Ленинградское отделение
1974

- Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г.
Е79 Процессы ионной полимеризации. Л., «Химия»,
1974.
256 стр., 78 рис., 40 табл., список литературы
279 ссылок.

В книге систематизированы реакции образования полимеров под действием анионных, катионных и ионно-координационных инициаторов. Рассмотрены закономерности реакций образования макромолекул при полимеризации ненасыщенных и гетероциклических мономеров. Приведены примеры использования реакций ионной полимеризации для промышленных целей.

Книга предназначена для химиков-технологов, работников научно-исследовательских учреждений и заводских лабораторий. Она будет полезна также преподавателям вузов, аспирантам и студентам, специализирующимся в области химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Е $\frac{20505-064}{050(01)-74}$ 64-74

Предисловие

Предлагаемая вниманию читателя книга обобщает и систематизирует реакции образования полимеров под действием анионных, катионных и ионно-координационных инициаторов. В ней освещена специфика органических реакций ионного типа в химическом и кинетическом отношениях, дана электронная характеристика различных ионных агентов и мономеров, рассмотрены общие и частные закономерности образования макромолекул при полимеризации ненасыщенных и гетероциклических соединений, затронуты особенности радиационной ионной полимеризации. Некоторое внимание уделено технологии важнейших процессов синтеза полимеров в ионных системах.

При изложении материала авторы не стремились к библиографической полноте и избегали ссылок на хорошо известные исследования, неоднократно упоминавшиеся в обобщающей литературе. Исключение составляют те работы, которые использованы как источники физико-химических характеристик и графических зависимостей. Поэтому помимо списка цитированной литературы в каждую из глав включен перечень книг, в которых можно найти более полное освещение некоторых из затронутых вопросов. В то же время результаты последних лет даны со ссылками на оригинальные работы. Подчеркнем при этом, что авторы не ставили перед собой задачи охвата всех исследований, появившихся в литературе в области ионной полимеризации за последние годы, и ограничились привлечением новых данных, значение которых выходит за пределы простого увеличения числа экспериментальных фактов.

Специальным главам II—VII, в которых рассмотрены процессы ионной полимеризации в системах различных типов, предпослана гл. I, посвященная общим особенностям таких систем. Это позволяет сразу ввести читателя в круг обсуждаемых далее проблем, а также обойтись без многих повторений в последующем тексте.

По уровню изложения книга рассчитана на читателей с общей подготовкой в объеме химических факультетов высшей школы, имеющих ясное представление о методах исследования и механизме реакции радикальной полимеризации.

Авторы выражают большую благодарность чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанову, ознакомившемуся с книгой в рукописи и сделавшему ряд полезных замечаний. Они также весьма признательны за участие в обсуждении отдельных глав доктору физ.-мат. наук С. Я. Френкелю, канд. хим. наук Г. П. Власову, канд. хим. наук В. Н. Згоннику, канд. хим. наук В. В. Мазуреку, канд. хим. наук Л. М. Романову и канд. физ.-мат. наук Ю. Е. Эйзнеру.

Синтетическая полимерная химия достигла больших практических успехов — вплоть до разработки технологических процессов — задолго до создания научных основ в этой области. В особенности это относится к ионным процессам. По существу, они стали предметом изучения значительно раньше, чем было сформулировано понятие ионной полимеризации как процесса образования макромолекул вследствие гетеролитического разрыва ненасыщенной связи или цикла в мономере. Для иллюстрации этого достаточно привести два примера. Один из них — полимеризация формальдегида, обстоятельно изученная Г. Штаудингером еще в 20-х годах, которая характеризовалась им как самопроизвольный процесс; ионная природа этого процесса была установлена на много лет позднее. Второй пример — полимеризация бутадиена под действием металлического натрия, доведенная С. В. Лебедевым до промышленного использования уже в 1932 г. Анионный механизм этой реакции стал очевидным также гораздо позже. Еще в 40-х годах можно было встретиться с утверждением о радикальном механизме полимеризации, инициированной щелочными металлами, которые с электронной точки зрения представляют собою в атомарном состоянии свободные радикалы.

Эти факты не должны вызывать большого удивления. Даже в настоящее время, когда объем сведений по поводу различных систем инициатор — мономер стал уже попросту несравнимым с информацией прежних лет, можно встретиться с реакциями полимеризации, вопрос о принадлежности которых к радикальному или ионному типу решается с большим трудом. Главное, что мы хотели подчеркнуть, состоит в том, что на начальной стадии развития полимерной химии такой вопрос еще вообще не ставился.

Следующее обстоятельство, на которое необходимо сразу же обратить внимание, касается следствий ионной природы того или иного процесса полимеризации. Сам по себе факт его принадлежности к ионному типу на первый взгляд может казаться важным только для классификации определенной группы реакций. Если бы дело ограничивалось только этим, то рассматриваемому вопросу трудно было бы придавать большое значение. В действительности различие между радикальными и ионными процессами выходит далеко за рамки классификационного разграничения. Именно благодаря существенному различию между ними и удалось подойти к формулированию понятия ионной полимеризации как реакции особого типа. Основным поводом для этого послужили результаты исследования строения полимеров и состава сополимеров, образующихся под

действием различных иницирующих агентов. В частности, в свое время новым и неожиданным фактом оказалось различие в микро-структуре полибутадиена, полученного при свободнорадикальном иницировании, с одной стороны, и под действием щелочных металлов — с другой (А. И. Якубчик, 1936 г.). Основа для разграничения радикальных, анионных и катионных процессов возникла при изучении состава сополимеров стирола (M_1) и метилметакрилата (M_2). При исходном отношении мономеров $M_1 : M_2 = 1$ и использовании инициаторов различной природы были получены сополимеры со следующим содержанием стирола (в %) (Ч. Уоллинг, Ф. Мэйо, 1950 г.):

Перекись бензоила	49
Металлический натрий	1
Хлорное олово	99

Это весьма убедительное свидетельство принципиальных различий между действием радикального (перекись), анионного (Na) и катионного ($SnCl_4$) инициаторов.

Не менее важной отличительной чертой ионных инициаторов является их способность к образованию макромолекул из мономеров, инертных в этом смысле по отношению к радикальным инициаторам. Таковы, например, гетероциклические соединения и гомологи этилена. Обратные случаи (способность мономеров к полимеризации только под действием радикальных инициаторов) весьма редки; один из таких мономеров — винилацетат. Поэтому при решении практических задач вопрос о типе инициатора, который надлежит использовать, возникает только при отсутствии подобной избирательности. Это относится, в частности, к полимеризации этилена и диеновых углеводородов. Здесь на первый план выступает эффективность соответствующих процессов и их конечный результат в смысле структуры и свойств образующихся полимеров. Типичны в этом отношении диены, строго регулярные полимеры которых (1,4-*цис*-, 1,4-*транс* и 1,2-структуры, практически свободные от других звеньев) могут быть получены только под действием определенных инициаторов ионной природы.

Специальное обращение к детальному механизму реакций ионной полимеризации можно отнести к концу 40-х — началу 50-х годов. При общем поступательном характере развития представлений в этой области до сих пор многое в них отстает от практических достижений — реализации многотоннажных промышленных процессов (стереоспецифическая полимеризация бутадиена, изопрена, пропилена; полимеризация этилена, изобутилена, формальдегида, капролактама и др.). В частности, исходным моментом для одного из наиболее прогрессивных способов синтеза различных высокомолекулярных соединений регулярного строения, основанного на использовании иницирующих систем, включающих производные переходных металлов, являются исследования двадцатилетней давности (Циглер, 1954 г.). Механизм соответствующих процессов все еще не свободен от дискуссионных элементов.

Все же можно считать, что настоящий период оставил далеко позади стадию одних только гипотетических соображений. Конечно, современные взгляды на механизм реакций ионной полимеризации уступают по обоснованности знаниям в области полимеризации радикального типа, в которой классический фундамент уже давно существует. Тем не менее итог исследований за последние 10—15 лет позволяет увидеть возникновение такого фундамента и в рассматриваемой нами области. В этом заслуга многих исследователей и научных коллективов. Из отечественных ученых ведущая роль в этом отношении принадлежит С. С. Медведеву, Б. А. Долгоплову, А. А. Короткову, Н. С. Ениколопяну. Среди зарубежных ученых особого упоминания заслуживают Г. Марк, В. Керн (общие проблемы ионной полимеризации), М. Шварц, Г. Шульц, С. Байуотер, М. Мортон, Т. Цурута (анионная полимеризация), Д. Пеппер, П. Плеш, Д. Кеннеди, С. Окамура, Т. Хигасимура (катионная полимеризация), Д. Натта, Г. Хенрици-Оливе, С. Оливе (ионно-координационная полимеризация).

Представления о механизме образования макромолекул в ионных системах продолжают находиться в стадии формирования. Цель настоящей книги — отразить это состояние, не вдаваясь в историю становления понятий. К некоторым отступлениям авторы прибегают лишь в отдельных случаях при необходимости подчеркнуть значимость того или иного вывода из новых экспериментальных фактов.

Общая характеристика процессов ионной полимеризации

Любая реакция образования макромолекул (P) из мономера (M), протекающая в результате разрыва ненасыщенной связи или раскрытия цикла по уравнению общего вида



может быть отнесена к одному из двух типов превращений — либо к свободнорадикальному, либо к ионному. Процессы ионной полимеризации значительно многообразнее, так как активные частицы, способные их вызвать, различаются по своей природе гораздо больше, чем свободные радикалы разной структуры. Вследствие этого индивидуальным ионным инициаторам свойственна специфика, выходящая далеко за пределы различий между известными источниками свободных радикалов, и систематическое изложение механизма ионной полимеризации требует определенной классификации соответствующих процессов.

Наиболее удобен принцип классификации, учитывающий особенности механизма реакций полимеризации, обусловленные как типом инициатора, так и природой мономера, которая в ионных системах также может существенно влиять на течение процесса. Такой принцип приводит к целесообразности отдельного рассмотрения не только реакций, инициированных различными агентами (в частности, анионными и катионными), но и сопровождающихся разрывом разных связей в мономерах (например, C=C и C=O в ациклических и C—гетероатом в циклических соединениях). Эта система изложения легла в основу построения данной книги.

В настоящей главе, предшествующей характеристике конкретных процессов, формулируется ряд общих положений, имеющих важное значение для теории ионной полимеризации.

Основные отличия ионной полимеризации от радикальной

Процессы ионной полимеризации охватывают чрезвычайно широкий круг реакций образования макромолекул из ненасыщенных и циклических соединений под действием разнообразных основных и кислотных агентов. Общей чертой этих реакций является гетеролитический характер актов превращения мономера в элементарное

звено полимерной цепи. В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи ионную полимеризацию подразделяют на анионную и катионную.

Подобно любым реакциям ионного типа, ионная полимеризация весьма чувствительна к природе среды. Процессы образования полимера для определенной пары мономер — инициатор в средах, существенно различающихся по полярности, значительно отличаются по скоростям, могут подчиняться разным кинетическим закономерностям и приводить к макромолекулам различного строения. В этом состоит первое из отличий рассматриваемых процессов от обычных свободнорадикальных, не осложненных образованием комплексов¹. Для радикальной полимеризации природа растворителя в этом отношении, как правило, значения не имеет. Ее роль отражается лишь на молекулярном весе полимера, так как любой растворитель в той или иной степени выполняет функцию агента передачи цепи. Поэтому для большинства процессов гомогенной радикальной полимеризации в области невысоких конверсий действительны одни и те же кинетические законы, которые формулируют следующие уравнения:

$$v = (2fk_1/k_3)^{0,5} k_2 [M] [I]^{0,5} \quad (I-2)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_3 v}{(k_2 [M])^2} + C_M + C_L \frac{[L]}{[M]} \quad (I-3)$$

где v — скорость полимеризации; f — эффективность иницирования; k_1, k_2, k_3 — константы скорости иницирования, роста и обрыва цепи; \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации; C_M и C_L — константы передачи цепи на мономер и растворитель.

Второе отличие касается роли природы индивидуального инициатора. В радикальных процессах она проявляется почти исключительно в относительной стабильности инициатора как источника свободных радикалов. При термическом разложении инициаторов различие между ними состоит лишь в температурных интервалах, в которых скорость образования свободных радикалов достаточна для развития эффективной полимеризации. Специфика свободных радикалов при этом, как правило, несущественна, так как константы скорости реакций разложения инициатора



и присоединения свободных радикалов к мономеру



¹ Некоторые специально введенные комплексообразующие агенты способны оказывать заметное влияние на кинетику радикальной полимеризации. Впервые это было показано на примере системы акрилонитрил — хлорид лития (Бемфорд, 1957 г.), а затем на ряде других полярных мономеров и галогенидов металлов (Каргин, Кабанов, 1960—1969 гг.; Окамура, 1967—1969 гг. и др.).

чрезвычайно сильно различаются. Порядок величин k_1 и k' укладывается в интервалы 10^{-5} — 10^{-4} 1/с и 10 — 10^3 л/(моль·с) соответственно. Следовательно, $k_1 \ll k'[M]$. Это позволяет считать k_1 константой скорости реакции иницирования.

Применительно к процессам ионной полимеризации такое правило отсутствует. В зависимости от типа инициатора и природы среды иницирующим агентом может быть либо само исходное соединение, либо его производное — продукт ионизации, диссоциации и др. Поэтому в пределах однотипных в формальном отношении процессов (например, анионных) для разных инициаторов или даже для одного и того же, но в разных реакционных условиях (среда, температура) действительными оказываются различные уравнения скорости иницирования.

Третье отличие состоит в механизме и значении реакций кинетического обрыва. В процессах гомогенной радикальной полимеризации эти реакции представляют собою неизбежное бимолекулярное взаимодействие растущих цепей, сопровождающееся их дезактивацией [рекомбинация или диспропорционирование с константами порядка 10^8 — 10^8 л/(моль·с)]. Эти акты, наряду с медленным иницированием, определяют квазистационарный характер процесса, т. е. его постоянную скорость до значительной глубины реакции благодаря практически неизменной концентрации активных центров.

В ионных системах реакции обрыва обычно менее существенны. Они могут полностью отсутствовать, иметь ограниченное значение и лишь в редких случаях играют решающую роль. По типу реакции дезактивации ионных растущих цепей чаще всего относятся к мономолекулярным превращениям. Стационарное состояние в процессах ионной полимеризации либо вообще не достигается, либо имеет особую природу. Концентрация активных центров оказывается при ионной полимеризации постоянной, если скорость иницирования высока, а реакции обрыва отсутствуют; примеры таких процессов известны.

Наконец, методы ионной полимеризации позволяют гораздо более тонко регулировать размеры и структуру макромолекул, чем это возможно при радикальном иницировании. На основе использования ионных инициаторов удается синтезировать полимеры с заданным молекулярным весом при весьма узком молекулярно-весовом распределении, а также макромолекулы с однородным пространственным расположением элементарных звеньев, т. е. стереорегулярные полимеры.

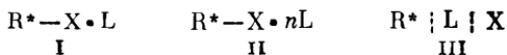
Отмеченные выше особенности реакций образования макромолекул под действием ионных агентов исключают возможность формулирования закономерностей этих процессов в виде общих уравнений типа (I-2) и (I-3), даже если они протекают в гомогенных условиях. В ионных системах процессам полимеризации, в зависимости от природы реагирующих веществ, а также реакционной среды, отвечают различные кинетические схемы, обычно справедливые лишь для строго определенных условий.

Гетерополярные соединения в неводных растворах

Процессы ионной полимеризации протекают под действием различных агентов, обеспечивающих гетеролитический разрыв связи в молекуле мономера. В настоящем разделе дана общая характеристика типов и форм существования таких агентов, т. е. инициаторов ионной полимеризации и активных центров реакции роста цепи. Обратимся сначала к их наиболее общим особенностям, что позволяет исключить подразделение по функциональным признакам (т. е. на инициаторы и растущие цепи), а также по зарядовым характеристикам (т. е. на катионные и анионные агенты). Соответственно этому примем для гетерополярных соединений формулу $R^*—X$, где R^* — атом, группа атомов или полимерная цепь с частичным или полным зарядом любого знака, а X — фрагмент инициатора или растущей цепи с частичным или полным зарядом противоположного знака.

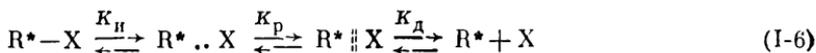
Вкладывая такой смысл в указанную формулу, к ней можно свети подавляющее большинство реальных соединений, которые являются ионными инициаторами или образующимися под их действием растущими цепями. Этому общему типу отвечает большое число возможных конкретных состояний, предельные из которых — минимальная поляризация соединений $R^*—X$ и их диссоциация на ионы R^* и X . Экспериментально могут быть зафиксированы и промежуточные формы, вплоть до полного разделения зарядов, но без образования свободных ионов, т. е. ионные пары. Так называют ионизированные молекулы, состоящие из заряженных фрагментов, удерживаемых преимущественно кулоновским взаимодействием.

В конденсированной фазе возникает возможность дополнительного варьирования форм существования молекул $R^*—X$. Помимо сольватационных эффектов, способствующих диссоциации ионных пар, молекулы растворителя (L) могут модифицировать исходные ионные пары либо образуя стехиометрические комплексы (структуры I, II), либо внедряясь в межионную сферу; при этом, однако, не исключается электростатическое взаимодействие (структура III):



За агентами III укрепилось название ионных пар, разделенных растворителем, или же просто разделенных ионных пар. Исходные ионные пары согласно этой терминологии называют контактными.

Принципиальную возможность одновременного существования и обратимых переходов большинства из указанных форм отражает сложное равновесие (I-6); для удобства контактные и разделенные ионные пары обозначены в нем через $R^* \cdot \cdot X$ и $R^* \vdots \vdots X$ соответственно:



Здесь K_n , K_p и K_d — константы частных равновесий, отвечающих актам ионизации поляризованных молекул, разделения контактных ионных пар и их диссоциации. Из них наиболее доступны для определения константы диссоциации, которые могут быть рассчитаны из данных по электропроводности при использовании уравнения Фуосса:

$$\frac{F}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{C\lambda f^2}{\lambda_0^2 F K_d} \quad (I-7)$$

где F — функция Фуосса; λ и λ_0 — эквивалентная электропроводность при данном и бесконечном разведении; C — концентрация; f — коэффициент активности ионов.

Величина K_d позволяет судить не только о концентрации ионов при данной температуре, но и о межионном расстоянии a , которое может быть найдено из уравнения Бьеррума — Фуосса:

$$K_d = \frac{3000}{4\pi N_0 a^3} \exp\left(\frac{-e^2}{a\epsilon kT}\right) \quad (I-8)$$

где N_0 — число Авогадро; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

В свою очередь величина a полезна как критерий для установления типа ионных пар. В контактных парах межионное расстояние приближается к сумме ионных радиусов компонентов R^* и X , в разделенных существенно превышает ее.

Переход контактных ионных пар в разделенные не является обязательной стадией, предшествующей диссоциации. Более точно возможные превращения ионных пар описывает схема (I-9):



В соответствии с этой схемой физический смысл величины K_d , выходящий за рамки показателя, характеризующего концентрацию свободных ионов, может быть различным в зависимости от альтернативных направлений схемы (I-9).

Константы ионизации K_n могут быть определены из спектроскопических данных, так как ионизированным формам полярных агентов (обычно фрагменту R^*) свойственны характеристические полосы поглощения в ультрафиолетовой области¹. Для большинства ионов карбония и карбанионов они укладываются в интервал 280—380 нм. В зависимости от природы соединения $R^*—X$ такие полосы претерпевают большие или меньшие изменения при удлинении активной связи. При малых изменениях по интенсивности полос поглощения может быть рассчитана суммарная концентрация ионизированных

¹ Использование для этой цели ИК-спектров, принципиально возможное, ограничено гораздо меньшей чувствительностью данного метода.

агентов и далее, с учетом данных по электропроводности, концентрация ионных пар и величина K_n . Если эти изменения достаточно велики, то они могут служить основой для независимого определения концентрации контактных и разделенных ионных пар и, следовательно, для нахождения константы K_p . Эффекты разделения контактных ионных пар и константы K_p могут быть также установлены с помощью электронного парамагнитного резонанса (см. стр. 14).

Одновременное существование всех форм, приведенных в схеме (I-6), встречается редко. Более распространены случаи, в которых рассматриваемые агенты либо полностью ионизированы при частичной диссоциации, либо находятся в практически неионизированном состоянии. К сожалению, это не особенно существенное упрощение, так как упомянутые случаи осложнены другими обстоятельствами. Так, полной ионизации соединений $R^* - X$ способствует повышенная полярность среды¹. В то же время в таких средах возможно образование комплексов I, II, т. е. возникновение агентов, не принятых во внимание в схемах (I-6) и (I-9). С другой стороны, отсутствию ионизации благоприятствует низкая полярность среды, в частности такая, которая свойственна углеводородным растворителям. В подобных средах максимальное значение приобретает ассоциация полярных соединений, в кратком виде описываемая равновесием:



В равновесиях типа (I-10) возможно участие нескольких ассоциированных форм, различающихся величиной n .

Таким образом, в любом из предельных случаев растворы гетерополярных соединений могут представлять собой сложные системы, содержащие компоненты с различной реакционной способностью.

Наиболее обычен параллельный ход повышения реакционной способности полярных агентов с ослаблением связи между фрагментами R^* и X , причем максимальная активность, иногда чрезвычайно высокая, наблюдается у свободных ионов. Поэтому в общем балансе реакций, протекающих одновременно под действием различных сосуществующих форм гетерополярного соединения, большую роль, вплоть до определяющей, способны играть агенты, находящиеся в системе в крайне малой концентрации. Как отсюда следует, значения констант равновесий (I-6) и (I-9) сами по себе недостаточно показательны для оценки относительного участия различных компонентов системы в той или иной реакции. Не менее важным, а иногда решающим критерием в этом отношении являются индивидуальные константы скорости соответствующих реакций.

Какие следствия имеют отмеченные выше особенности гетерополярных соединений для ионной полимеризации, будет показано

¹ С общей точки зрения все растворители, обычно используемые как реакционные среды в процессах ионной полимеризации, являются малополярными. В данном случае имеются в виду относительные различия в определенных характеристиках (диэлектрической проницаемости, сольватирующей активности), которые у сравниваемых сред достаточно велики.

ТАБЛИЦА I-1
 Константы диссоциации флуоренильных
 и бифенильных производных щелочных металлов
 в тетрагидрофуране [1]

Соединение	Температура, °C	$K_d \cdot 10^4$	Соединение	Температура, °C	$K_d \cdot 10^4$
Флуорениллитий	-70	1,99	Флуоренилцезий	-70	0,055
	25	0,389		25	0,014
Флуоренилнатрий	-70	4,8	Бифениллитий	25	0,27
	25	0,062	Бифенилнатрий	25	0,083
			Бифенилкалий	25	0,018

при общем описании кинетики этих процессов в настоящей главе и при обсуждении конкретных ионных систем в последующих главах. Здесь мы ограничимся приведением физико-химических данных, характеризующих некоторые реальные органические соединения типа $R^+ - X^-$.

Согласно общепринятой терминологии фрагмент R^+ ионной пары называют ионом, а X^- — противоионом. Для удобства эти названия часто распространяют и на поляризованные соединения, не являющиеся ионными парами. Основные физико-химические характеристики рассматриваемых соединений определяются природой иона, противоиона, реакционной среды и температурой. Последние факторы взаимосвязаны, так как весьма важная для ионных систем характеристика, а именно диэлектрическая проницаемость среды, чувствительна к температуре; величина ϵ всегда имеет отрицательный температурный ход¹.

Наиболее существенный объем сведений о полярных агентах, т. е. о ионных инициаторах и активных макромолекулах, относится к металлоорганическим соединениям $R-Mt^+$. В табл. I-1 и I-2 приведены константы диссоциации таких соединений, иллюстрирующие зависимость величины K_d от различных факторов.

При краткой оценке этих данных необходимо подчеркнуть следующее. Относительная склонность ионных пар к диссоциации согласуется с акцепторными свойствами противоиона, проявляющимися при его взаимодействии с электронодонорными молекулами растворителя. Об этом свидетельствует наблюдаемая в подавляющем большинстве приведенных случаев тенденция к уменьшению величин K_d при переходе от лития к высшим щелочным металлам и от ДМЭ к менее сильному основанию Льюиса ТГФ. С другой стороны, весьма большая зависимость величин K_d от природы анионного компонента ионной пары не поддается строгой интерпретации. Можно лишь допустить, что особенно низкие значения K_d в случае полимерных цепей метилметакрилата и акрилонитрила обусловлены внутримолекулярными актами комплексообразования противоионов с полярными группами макромолекул.

¹ В свою очередь это обстоятельство отражается на температурном ходе величины K_d [см. уравнение (I-8)].

Рис. 1-1. Спектр ЭПР контактной ионной пары нафталиннатрия в ТГФ при 27 °С [8].

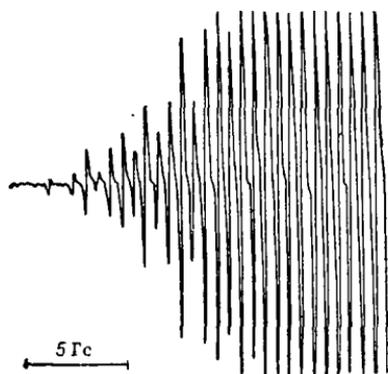


ТАБЛИЦА 1-2
Константы диссоциации полимерных анионных агентов M_nMt в тетрагидрофуране (ТГФ) и диметоксиэтаноле (ДМЭ) [1—5]

М	Mt	Растворитель	Температура, °С	$K_d \cdot 10^4$
Стирол	Литий	ТГФ	25	1,7
		ДМЭ	25	43,0
	Натрий	ТГФ	25	1,0
		ДМЭ	25	22,0
	Калий	ТГФ	25	0,58
		ДМЭ	25	3,2
Бутадиен	Цезий	ТГФ	25	0,021
	Литий	ТГФ	25	0,85
		ДМЭ	25	31,0
	Калий	ТГФ	25	0,55
ДМЭ		25	2,2	
Метилметакрилат	Литий	ТГФ	-78	0,0044
	Калий	ТГФ	-78	0,0021
Акрилонитрил ¹	Литий	ТГФ	25	0,024
	Натрий	ТГФ	25	0,040
Пропиленсульфид	Натрий	ТГФ	-30	0,2
	Калий	ТГФ	-30	0,051

¹ Измерения выполнены для полибутадиенильных цепей с концевыми акрилонитрильными звеньями; полиакрилонитрил нерастворим в ТГФ.

ТАБЛИЦА 1-3
Электронные спектры поглощения полимерных анионных агентов M_nMt при комнатной температуре [2, 5—7]

М	Mt	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Стирол	Литий	Толуол	333
		ТГФ	340
Бутадиен	Литий	ТГФ	288
	Натрий	ТГФ	293
Акрилонитрил ¹	Литий	Изооктан	330,5
		ТГФ	342
	Калий	ТГФ	351

¹ См. примечание к табл. 1-2.

В табл. I-3 приведены примеры спектроскопических характеристик карбанионных компонентов некоторых из описанных в литературе полимерных цепей со щелочными противоионами.

Заметное смещение в длинноволновую область полосы поглощения с ослаблением связи между ионом и противоионом особенно наглядно иллюстрируют измерения, относящиеся к флуоренильным производным (растворитель ТГФ, температура 25 °С, r — ионный радиус катиона) [1]:

	$r, \text{Å}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$
Li ⁺	0.6	349
Na ⁺	0.96	356
K ⁺	1.33	362
Cs ⁺	1.66	368
:: Mt ⁺	4.5	373

Константы перехода контактных ионных пар в разделенные получены методом ЭПР для нафталиннатрия в тетрагидропиране (ТГП) при использовании в качестве разделяющего агента тетраглима — соединения с формулой $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$, которое далее обозначено символом Γ_4 . В отсутствие этого агента нафталиннатрий представляет собою в растворе ТГП контактную ионную пару анион-радикала нафталина с натриевым противоионом, т. е. $(\text{C}_{10}\text{H}_8)^-\text{Na}^+$ (подробнее см. стр. 66). ЭПР-спектр этой пары приведен на рис. I-1. При избытке Γ_4 по отношению к нафталиннатрию образуется разделенная ионная пара $(\text{C}_{10}\text{H}_8)^- \mid \Gamma_4 \mid \text{Na}^+$; это следует из резкого изменения спектра (рис. I-2). В области более низких концентраций Γ_4 в спектре наблюдаются характеристики, свойственные каждому из типов ионных пар, что позволяет установить их относительные концентрации и рассчитать константу равновесия K_p [см. уравнение (I-6)]. Для комнатной температуры она найдена равной 230 [8].

Сведения о катионных агентах $\text{R}^+ - \text{X}^-$ почти полностью ограничиваются данными о некоторых низкомолекулярных солях ионов карбония и оксония. Большинство активных макромолекул катионной природы отличается крайне малой продолжительностью жизни (см. гл. III). Поэтому результаты электрохимических и спектроскопических измерений, выполненных для различных систем катионный инициатор — мономер, как правило, не характеризуют растущие цепи; они относятся либо к исходному инициатору, либо

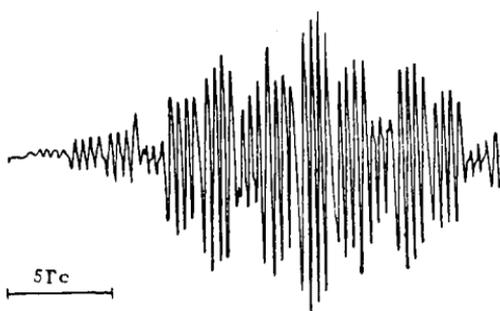


Рис. I-2. Спектр ЭПР разделенной ионной пары нафталин-тетраглим-натрий в ТГП при 27 °С [8].

к неактивным соединениям (продуктам побочных реакций активных центров реакции роста).

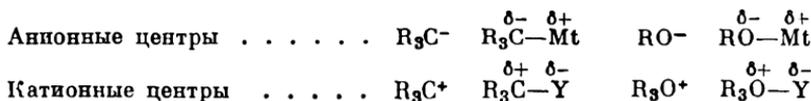
Несколько примеров констант ионизации катионных агентов типа $(C_6H_5)_3CX$ приводится ниже [9, 10]:

X	Cl	$SnCl_5$	$SbCl_6$
Растворитель	SO_2	CH_2ClCH_2Cl	CH_2Cl_2
Температура, °C	0	30	25
K_i	0,013	0,84	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Для основного круга вопросов, рассматриваемых в настоящей книге, приведенные характеристики важны в связи с возможностью их использования для установления природы и концентрации агентов, способных участвовать в образовании макромолекул. Наиболее сложно найти пути количественного определения вклада каждой из сосуществующих форм полярного агента в суммарный результат. Для этой цели полезен совместный анализ физико-химических характеристик ионных систем и результатов исследования кинетики полимеризации.

Электронная структура активных центров ионной полимеризации

Наиболее важные активные центры процессов ионной полимеризации обычно изображают в виде представленных ниже кратких формул:



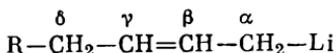
Преобразования, которые претерпевает ионный агент при обратимых переходах, записанных в уравнении (I-6), с электронной точки зрения представляют собою изменения порядка активной связи или типа гибридизации. Предельные случаи для соединений R_3C^*X — это sp^3 -гибридизация поляризованных молекул и контактных ионных пар и sp^2 -гибридизация свободных органических ионов. Промежуточные случаи можно условно характеризовать как гибридизацию $sp^{3-\alpha}$, где $\alpha < 1$. Качественным отражением различных состояний связи ион — противоион являются электронные спектры, как это следует, например, из данных, приведенных на стр. 15. Более точные методы структурного анализа (ЯМР, рентген), учитывающие расстояние между центрами зарядов противоположного знака и взаимную ориентацию соответствующих фрагментов гетерополярной молекулы, позволяют иногда дать близкую к количественной характеристику этого состояния.

Число примеров, которые можно привести в связи с интересующими нас объектами, невелико. Приведем данные, относящиеся к соединениям $C_6H_5CH_2Li$, $RCH_2CH=CHCH_2Li$ и нафтилметильным производным $C_{10}H_7CH_2Mt$, где Mt — щелочной металл. Один из

них — бензиллитий — моделирует концевое звено полистириллития, т. е. растущей цепи, которая образуется при полимеризации стирола под действием литиевых инициаторов.

В кристаллическом состоянии это соединение характеризуется sp^3 -состоянием связи C—Li, длина которой по данным рентгеноструктурного анализа составляет 2,21 Å [11]. Характер этой связи в растворах бензиллития зависит от природы растворителя. Повышение полярности среды, в частности переход от углеводородного растворителя к ТГФ, смещает тип гибридизации в сторону sp^2 ; об этом свидетельствуют данные ЯМР [11].

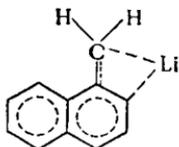
Особенно показательны результаты изучения спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) низкомолекулярного полибутадиениллития в разных средах. Спектр, полученный в бензоле, указывает на равноценность α -водородных атомов в группе CH_2 структуры



Это следует из рис. 1-3, а, на котором отчетливо показан дублет, относящийся к этим протонам, а также к протонам при других атомах концевой группы [12]. В тетрагидрофурановом растворе α -протоны характеризуются двумя дублетами, одновременно отмечается сдвиг полосы, относящейся к γ -протону, в область высоких полей — от 4,75 в бензоле до 3 млн⁻¹ в ТГФ (рис. 1-3, б). Такой эффект обусловлен «делокализацией» атома лития¹, в результате которой создается π -аллильная система, как это показано ниже на примере 1,4-*цис*-концевого звена полибутадиениллития:



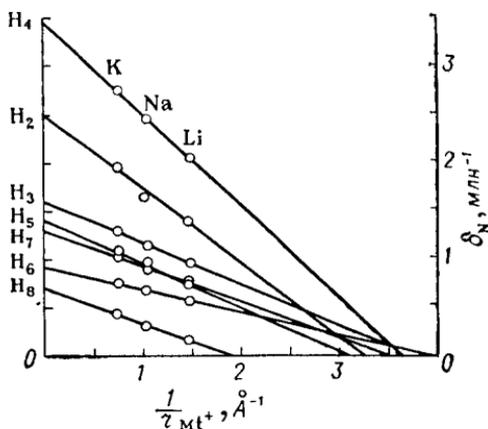
Зависимость характера связи C—Mt от природы противоиона иллюстрируют данные ПМР, относящиеся к производным 1- и 2-метилнафталина, т. е. к соединениям общей формулы $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{Mt}$, где Mt — Li, Na, K. В растворе ТГФ эти соединения находятся в виде ионных пар, отрицательный заряд в анионных компонентах которых существенно делокализован:



Зависимость химических сдвигов в спектрах ПМР производных 1-метилнафталина от природы металла показана на рис. 1-4. По

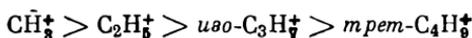
¹ Так для краткости обозначен эффект перехода атома металла из положения — CH_2Mt в π -аллильную систему.

Рис. 1-4. Зависимость химических сдвигов относительно нафталина (δ_N) от обратных ионных радиусов щелочных металлов в производных 1-метилнафталина в ТГФ [13].



В последние годы для расчетов распределения электронной плотности в молекулах распространение получили методы самосогласованного поля в вариантах CNDO/2 и MINDO/2, позволяющие рассчитывать значения дипольных моментов, которые отличаются не более чем на 10—20% от экспериментальных¹. Большинство результатов, приведенных далее, получено при использовании именно этих методов.

Существенная информация имеется в настоящее время относительно свободных карбониевых ионов алкильного ряда. Как известно, разнообразные реакции карбониевых соединений согласуются со следующим рядом активности ионов карбония этого типа:

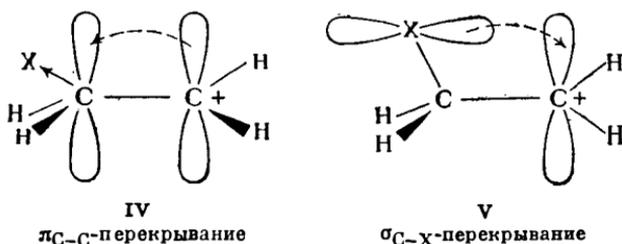


Некоторые рассчитанные методом MINDO/2 квантовохимические характеристики алкильных катионов приведены ниже [15]:

	Суммарный заряд на С-атоме	Длина связи С—С, Å
CH_3^+	0,576	—
CH_3CH_2^+	0,451	1,421
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	0,427	1,435
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$	0,428	1,452
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$	0,407	1,429
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$	0,426	{ 1,455 (1,2) 1,466 (2,3)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	0,391	1,483

¹ Обычный метод Хюккеля дает погрешность в определении дипольных моментов 100—200%.

В зависимости от природы заместителя при катионном центре может иметь значение относительная стабильность возможных конформаций катиона, различающихся типом перекрывания:

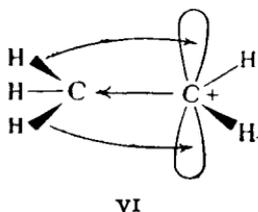


Так, в этильном катионе ($X = H$) энергия перехода IV в V равна нулю, а в пропильном ($X = CH_3$) она составляет 2,52 ккал/моль [16].

Представление об изменении электронных и энергетических характеристик при переходе от первичных катионов к третичным дают приведенные ниже расчетные данные (E — энергия стабилизации, p — заселенность $2p(C^+)$ -орбитали, p' — средняя заселенность каждой C—C-связи при π_{C-C} -перекрывании [16]):

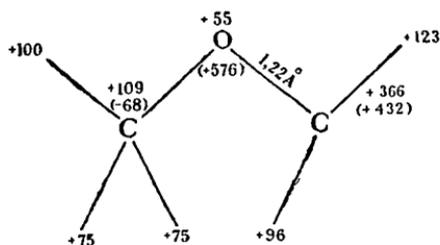
	E , ккал/моль	p	p'
CH_3^+	0	0	—
$CH_3CH_2^+$	30,0	0,112	0,0748
$(CH_3)_2CH^+$	54,2	0,186	0,0646
$(CH_3)_3C^+$	74,2	0,234	0,0565

Возрастание величин E и p и уменьшение величины p' с увеличением числа замещающих CH_3 -групп обусловлено, по Поплу, σ -акцепторным и π -донорным характером этих групп, что схематически показано ниже для катиона $CH_3CH_2^+$ [16]:

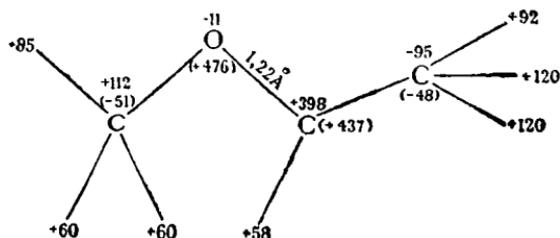


Эффекты, которые возникают в катионных агентах, содержащих гетероатомы вблизи активного центра, можно показать на примерах линейных оксониевых ионов общего вида $R-\overset{+}{O}-CHX$. В таких агентах, моделирующих структуру катионных цепей простых виниловых эфиров и полиацеталей, π -компоненты положительного заряда в сравнимой степени распределены между O- и C-атомами. Ниже приведены электронные структуры метоксиметильного (VII) и метилметоксиметильного (VIII) катионов с указанием суммарного избы-

точного заряда в 0,001 заряда электрона (в скобках указан π -компонент заряда), полученные при использовании для расчета метода CNDO/2 [17]:



VII

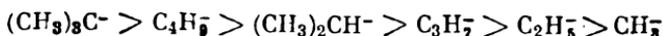


VIII

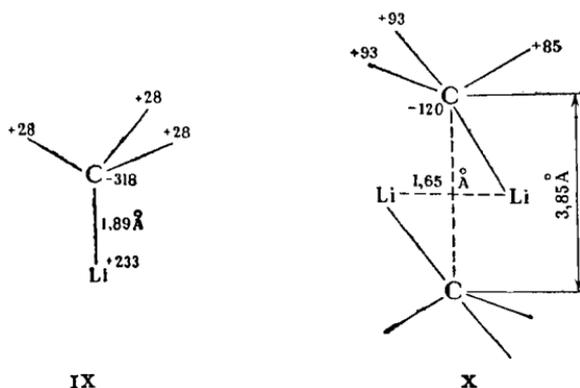
Электронные характеристики особенно распространенных оксониевых производных, а именно триалкилоксониевых ионов, по-видимому являющихся основной формой существования (в виде ионных пар) активных центров катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов, в литературе пока отсутствуют. Можно, однако, не сомневаться в том, что положительный заряд в ионах R_3O^+ не локализован на атоме кислорода.

К сожалению, отсутствуют также еще более важные для обсуждения центральных проблем катионной полимеризации данные. Имеются в виду эффекты, обусловленные природой противоиона как фактора, влияющего на перераспределение электронной плотности в свободном органическом ионе. В расчете на появление таких данных в ближайшем будущем можно допустить, что наибольшие изменения будут зафиксированы при сопоставлении зарядовых характеристик определенного катиона, находящегося в паре с различными противоионами. Напротив, ряд активности различных ионных пар с постоянным противоионом, вероятно, окажется параллельным ряду активности свободных катионов.

Обращаясь к карбанионным агентам, заметим, что в алкильном ряду ход активности анионов противоположен приведенному выше катионному ряду. Реакционная способность соединений R^-Mt^+ согласуется с рядом



Расчетные данные по поводу таких анионов пока отсутствуют. Из простейших металлорганических соединений рассчитаны только метиллитий (IX) и его димер (X):



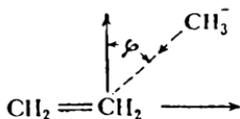
Как следует из расчетов методом CNDO/2, димеризация метиллития характеризуется весьма высокой энергией (около 400 ккал/моль [18, 19]). Этот факт согласуется с существованием литийалкилов в углеводородных растворителях в ассоциированном виде.

Большой интерес представляет квантовохимическая характеристика комплексов метиллития с ненасыщенными полярными мономерами, которая будет рассмотрена в гл. II.

Так же, как и по поводу триалкилоксониевых ионов, приходится констатировать отсутствие сведений об электронной структуре оксоанионных агентов типа RO^- .

Какая же польза может быть извлечена из результатов подобного рода для детализации механизма образования макромолекул в ионных системах? Даже если принять полученные к настоящему времени расчетные величины за достаточно корректные (не исключена вероятность их дальнейшего уточнения), то остается по крайней мере два момента, которые можно подвергать сомнению. Один из них уже был отмечен — все цитированные данные относятся к изолированным молекулам. Второй состоит в отсутствии учета динамических эффектов, роль которых может оказаться столь высокой, что значимость статических электронных характеристик отступит на второй план. К такому выводу иногда приводит отклонение экспериментальных фактов от ожидаемых на основании квантовохимических расчетов корреляций между электронной структурой определенных агентов и их поведением в реакциях полимеризации (см., например, стр. 123). Конечно, статические характеристики являются необходимым отправным пунктом для электронного аспекта интерпретации любого элементарного акта. Однако, принимая в качестве исходных состояний структуры, например, таких простейших ионных агентов, как CH_2^+ и CH_3^+ , и некоторого мономера $CH_2=CHR$, особенно важно оценить эффекты, предшествующие образованию соответствующих конечных состояний, т. е. $CH_3CH_2^+CHR$ и $CH_3CH_2^-CHR$. Рассмотр-

ние такого типа для системы $\text{CH}_3 \cdot + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ позволило получить ряд полезных количественных характеристик. Полуэмпирические расчеты систем $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{CH}_3^- + \text{C}_2\text{H}_4$ привели лишь к качественным результатам [20]. Они интересны как иллюстрация различий во взаимодействии этилена с положительным и отрицательным ионами. Присоединение CH_3^+ независимо от угла атаки не требует энергии активации, причем реакция протекает с образованием σ -комплекса, не проходя через стадию π -комплекса. Энергетическая характеристика присоединения CH_3^- к этилену, напротив, зависит от угла атаки. Если представить эту реакцию в виде схемы



то протеканию ее без активационного барьера будет отвечать значение ϕ около $19^\circ 30'$.

Детально рассмотрено взаимодействие этилена с комплексным активным центром, включающим в качестве компонента переходный металл (см. гл. V).

Несмотря на эти ограничения, известные электронные характеристики ионных активных центров и мономеров (см. гл. II и III) нередко удается привести в соответствие с наблюдаемыми при их взаимодействии явлениями. Такие примеры приводятся в последующих главах.

Кинетика ионной полимеризации

Реакция (I-1), описывающая в предельно кратком виде образование полимерной молекулы по аддитивному механизму, всегда включает промежуточные стадии, наиболее общими из которых являются возникновение активных центров (иницирование) и многократно повторяющиеся акты присоединения мономера к этим центрам (рост цепи). Прекращение реакции роста индивидуальной макромолекулы происходит при ее дезактивации (обрыв или передача цепи) или же вследствие исчерпания мономера. Суммарную скорость полимеризации определяют реакции инициирования (I-11), роста (I-12) и обрыва (I-13):



Для степени полимеризации и молекулярно-вещевого распределения полимеров существенны реакции передачи (I-14):



где V — агент передачи цепи (мономер, растворитель или другой компонент реакционной смеси).

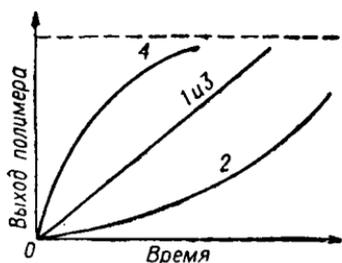


Рис. 1-5. Типы кинетических кривых для начального периода полимеризации:

1 — стационарная полимеризация с медленным иницированием; 2 — нестационарная полимеризация с медленным иницированием; 3 — стационарная полимеризация с быстрым иницированием; 4 — нестационарная полимеризация с быстрым иницированием.

Как и в случае радикальной полимеризации, для ионных процессов принимают, что константы реакций (I-11)—(I-14) не зависят от длины цепи.

Наибольшее значение для скорости образования полимера имеет концентрация активных центров M^* , которую для общего случая выражает уравнение:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = v_1 - v_3 \quad (I-15)$$

где v_1 и v_3 — скорости возникновения и гибели активных центров.

Задача описания кинетики процесса полимеризации сводится прежде всего к нахождению закона скорости изменения концентрации M^* .

Скорость иницирования ионной полимеризации нередко описывается системой последовательных обратимых реакций с участием инициатора, мономера, растворителя и в отдельных случаях дополнительных агентов, способных к образованию комплексов с инициатором. Это отражает схема (I-6), которая распространяется не только на растущие цепи, но и на инициаторы ионной природы. Конкретный механизм реакций иницирования сказывается на кинетических порядках этой стадии процесса полимеризации и влияет на суммарные порядки. Для иницирования порядки по мономеру и инициатору укладываются в интервалы $1 \div 2$ и $1/n \div 1$ соответственно. Дробный порядок по инициатору в ионных системах может быть обусловлен двумя причинами — его ассоциированным состоянием и диссоциацией на свободные ионы. Кинетика начального периода полимеризации определяется отношением скоростей реакций иницирования и роста. Достаточно быстрое иницирование обеспечивает практически одновременный ввод всех активных центров, при медленном иницировании их концентрация возрастает в ходе процесса. В последнем случае полимеризация протекает с индукционным периодом, в течение которого скорость расходования мономера постепенно возрастает. Дальнейший ход кинетической кривой зависит прежде всего от интенсивности реакций обрыва. Среди процессов ионной полимеризации существует немало примеров полного отсутствия таких реакций, но общим правилом это не является.

Различия в относительном значении скоростей элементарных актов (I-11)—(I-13) можно принять за основу классификации рассматриваемых процессов по кинетическим типам. В безобрывных процес-

сах ($k_3 = 0$) следует различать полимеризацию с быстрым и медленным иницированием. Первые из них являются стационарными, т. е. протекающими при постоянной концентрации активных центров на всем протяжении, в процессах второго типа стационарность достигается после завершения стадии иницирования. Для полимеризации с обрывом возможно квазистационарное течение процесса, если соблюдается условие $v_1 = v_3$. Естественно, что этот случай может наблюдаться только при медленном иницировании, обеспечивающем постоянство концентрации активных центров, гибнущих по реакции (I-13). При быстром иницировании и условии $k_3 \neq 0$ неизбежна нестационарная кинетика. Характер перечисленных кинетических типов полимеризации отражают кривые на рис. I-5.

Среднечисленную степень полимеризации при наличии реакций обрыва и передачи выражает уравнение:

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t v_2 dt}{\int_0^t v_3 dt + \int_0^t v_4 dt} \quad (I-16)$$

где v_2 — скорость реакции роста; v_4 — сумма скоростей реакций передачи цепи.

Специфика процессов ионной полимеризации проявляется особенно отчетливо в системах, которым свойственны условия $k_3 = 0$ и $k_4 = 0$. В них величина \bar{P}_n возрастает с расходом мономера. Для полимера, образовавшегося в таком процессе к моменту времени t , получим:

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t v_2 dt}{\int_0^t v_1 dt} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^*]} \quad (I-16a)$$

Возрастание \bar{P}_n во времени может также наблюдаться при $k_3 \neq 0$ в случае быстрого иницирования и при отсутствии или

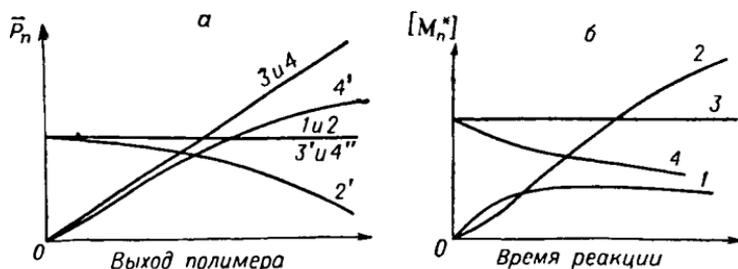


Рис. I-6. Изменение среднечисленной степени полимеризации (а) и концентрации активных центров (б) во времени:

1 — стационарная полимеризация с медленным иницированием; 2, 2' — нестационарная полимеризация с медленным иницированием; 3, 3' — стационарная полимеризация с быстрым иницированием; 4, 4', 4'' — нестационарная полимеризация с быстрым иницированием; 1—4 — реакции без передачи цепи; 2', 3', 4', 4'' — реакции с передачей цепи ($k_4 \neq 0$); 2', 4' — имеют место реакции обрыва цепи ($k_3 \neq 0$).

незначительной роли реакций передачи; в зависимости от отношения v_2/v_3 это возрастание может в большей или меньшей степени отклоняться от линейного хода. Величина \bar{P}_n окажется практически постоянной в ходе процесса во всех остальных случаях — при стационарной и нестационарной полимеризации с медленным иницированием и при стационарной полимеризации с быстрым иницированием при соблюдении условия $v_1 = v_3$ (рис. I-6, а). Изменение концентрации активных центров во времени, отвечающее тем же кинетическим типам, отражают кривые рис. I-6, б.

Перейдем к формулированию уравнений скорости и степени полимеризации для наиболее характерных из рассмотренных случаев. Примем, что обратимые реакции достигают равновесия за пренебрежимо малое время по сравнению с реакциями иницирования и роста.

Рассмотрим случай полимеризации на активных центрах одного типа (например, система с недиссоциирующими ионными парами) и на сосуществующих активных центрах двух типов (системы с ионными парами и свободными ионами).

При полимеризации на активных центрах одного типа с быстрым иницированием начальная концентрация растущих цепей $[M^*]$, начиная с некоторого момента, прямо пропорциональна концентрации инициатора $[C]_0$

$$[M^*] = f [C]_0 \quad (I-17)$$

причем величина f функционально связана с рядом параметров:

$$f = f(\varepsilon, K_p, [M]) \quad (I-18)$$

здесь ε — диэлектрическая проницаемость; K_p — константа равновесия; $[M]$ — концентрация мономера.

При постоянных параметрах, по крайней мере для начальной стадии, $f = \text{const}$.

При условии $k_3 = 0$ получим:

$$[M_n^*] = [M^*]_0 = f [C]_0 = \text{const} \quad (I-19)$$

$$v_2 = k_2 [M]^m [M_n^*] = k_2 [M]^m f [C]_0 \quad (I-20)$$

порядок по мономеру $m \geq 1$.

В отсутствие передачи цепи

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t v_2 dt}{\int_0^t v_1 dt} = \frac{\int_0^t k_2 [M]^m f [C]_0 dt}{\int_0^t f [C]_0 dt} = k_2 [M]^m \quad (I-21)$$

Многие случаи характеризуются быстрым иницированием и реакциями обрыва цепи первого или второго порядка по растущим цепям. Мономолекулярный обрыв описывает уравнение:

$$-\frac{d[M_n^*]}{dt} = k_3 [M_n^*] \quad (I-22)$$

С учетом уравнения (I-17) получим:

$$[M_n^*] = f [C]_0 \exp(-k_3 t) \quad (I-23)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [M] f [C]_0 \exp(-k_3 t) \quad (I-24)$$

$$(\bar{P}_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{f [C]_0} \quad (I-25)$$

Уравнение (I-25) справедливо при отсутствии реакций передачи цепи. Если $k_4 \neq 0$

$$(\bar{P}_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{f [C]_0 + \int_0^t v_4 dt} \quad (I-26)$$

Процессы с медленным иницированием для простоты будем рассматривать лишь в стационарном приближении, т. е. $v_1 = v_2$. В этих случаях вид уравнений скорости и степени полимеризации также определяется типом реакции обрыва цепи. Обрыву по первому порядку отвечают уравнения:

$$v_2 = k_2 \frac{k_1}{k_3} [M]^m [C] \quad (I-27)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_2 [M]}{k_3 + k_{4M} [M]} \quad (I-28)$$

где k_{4M} — константа передачи цепи на мономер.

В случае реакций обрыва цепи второго порядка с участием молекул исходного возбуждителя получим:

$$v_2 = k_2 \frac{k_1}{k_3} [M]^m \quad (I-29)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_2 [M]}{k_3 [C] + k_{4M} [M]} \quad (I-30)$$

В приведенных зависимостях показатель степени у концентрации мономера m — функция полярности среды и условий сольватации растущего активного центра.

Более сложны процессы, в которых полимеризация протекает одновременно на активных центрах нескольких типов, например на свободных ионах и ионных парах (В — противоион):



где k_a — константа скорости ассоциации ионов; k_d — константа скорости диссоциации ионных пар.

Для скорости расщепления мономера из (I-31) получим:

$$-\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} = k_2 [C^*] = k_2' \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*V] + k_2'' \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*] \quad (I-32)$$

где k_2 — эффективная константа скорости роста цепи; $[C^*]$ — общая концентрация активных центров (растущих цепей); $\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*V]$ — концентрация ионных пар; k_2' — константа скорости роста цепи на ионных парах; $\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*]$ — концентрация свободных ионов; k_2'' — константа скорости роста цепи на свободных ионах.

При отсутствии реакции обрыва и передачи цепи, с учетом того, что инициирование процесса происходит с конечной скоростью, $[C^*]$ будет определяться из уравнения:

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_1 [M][C^*] \quad (I-33)$$

где k_1 — константа скорости образования первичных растущих активных центров.

Для решения системы уравнений (I-32) и (I-33) вводят новую переменную τ — приведенное время реакции:

$$\tau = \int_0^t [M] dt \quad (\text{т. е. } d\tau = [M] dt) \quad (I-34)$$

Интегрирование уравнения (I-33) с учетом (I-34) дает:

$$[C^*] = [C]_0 \exp(-k_1 \tau) \quad (I-35)$$

В условиях равновесия по уравнению (I-31) можно записать:

$$\frac{[V] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*]}{\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*V]} = \frac{\left(\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*] \right)^2}{\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*V]} = \frac{k_d}{k_a} = K_d \quad (I-36)$$

где K_d — термодинамическая константа равновесия.

Очевидно, что

$$\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*V] + \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*] = [C^*] \quad (I-37)$$

Тогда уравнение (I-36) можно записать в виде:

$$K_d = \frac{\left(\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*] \right)^2}{[C^*] - \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^*]} \quad (I-36a)$$

откуда

$$\sum_{j=1}^{\infty} P_j^* = \frac{-K_d + (K_d^2 + 4K_d [C^*])^{0.5}}{2} \equiv p \quad (I-38)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} [P_j^* V] = ([C^*] - p) \equiv q \quad (I-39)$$

При проведении ионной полимеризации в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 10$) равновесие (I-31) сильно смещено в сторону ионных пар, что позволяет принять:

$$\frac{p}{[C^*]} = \left(\frac{K_d}{[C^*]} \right)^{0.5} \equiv \alpha \ll 1 \quad (I-40)$$

где α — степень диссоциации и соответственно $q/[C^*] \approx 1$.

В этих условиях уравнение (I-32) приобретает вид:

$$-\frac{1}{[C^*]} \frac{d[M]}{dt} = k_2^* \frac{q}{[C^*]} + k_2'' \left(\frac{K_d}{[C^*]} \right)^{0.5} \approx k_2' + k_2'' \left(\frac{K_d}{[C^*]} \right)^{0.5} \quad (I-32a)$$

Таким образом, при одновременном росте цепи на активных центрах двух типов, находящихся в равновесии, в общем случае следует ожидать отклонения от линейной зависимости скорости реакции от концентрации инициатора даже при условии $k_1 \gg k_2$.

Естественно, что вклад реакции на свободных ионах определяет степень отклонения от линейности (в координатах $-d[M]/dt - [C^*]$). Поэтому экспериментально определяемая эффективная константа скорости реакции k_2 является в рассматриваемых случаях функцией концентрации инициатора:

$$k_2 = k_2' + k_2'' (K_d/[C^*])^{0.5} \quad (I-41)$$

Среднечисленную степень полимеризации в отсутствие реакций ограничения роста цепи и в условиях протекания актов обрыва и передачи цепи на мономер выражают уравнения (I-42) и (I-43) соответственно (k_{4M}' и k_{4M}'' — константы передачи цепи на мономер, отвечающие реакциям на ионных парах и свободных ионах):

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t \{k_2' + k_2'' (K_d/[C^*])^{0.5}\} [C^*] dt}{\int_0^t k_1 [C^*] dt} \quad (I-42)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_2' q + k_2'' p^2}{(k_2' q + k_2'' p) [M]} + \frac{k_{4M}' q + k_{4M}'' p}{k_2' q + k_2'' p} \quad (I-43)$$

Даже при одном типе активных центров в зависимости от концентрационной области мономера можно ожидать сосуществования двух типов реакции роста:



Реакция роста с первым порядком по концентрации мономера — при непосредственном внедрении молекулы мономера в полимерную цепь, реакция нулевого порядка — путем перегруппировки в пределах комплекса.

Формально все случаи протекания полимеризации с участием нескольких видов активных центров могут быть исследованы подобно описанному выше случаю одновременного роста цепи на свободных ионах и ионных парах. К вопросу о роли полицентровости в ионной полимеризации мы вернемся при обсуждении типов МВР образующихся полимеров (см. стр. 38).

В заключение рассмотрим в качестве примера кинетику процесса полимеризации с участием закомплексованных и незакомплексованных активных центров — ионных пар. При этом в качестве комплексанта могут выступать сами активные центры (ассоциация), мономер или специально вводимое вещество. В общем виде можно записать:



где K_p — константа равновесия.

Для скорости полимеризации v_2 можно записать:

$$v_2 = [M] (k_2 q + k'_2 \omega) \quad (I-46a)$$

Так как $K_p = \frac{\omega}{q[Z]}$, то $q = \frac{[C]}{1 + K_p[Z]}$ (с учетом $[C] = q + \omega$), тогда

$$v_2 = [M][C] \frac{k_2 + k'_2 K_p [Z]}{1 + K_p [Z]} \quad (I-46b)$$

где ω — концентрация комплексов; $[Z]$ — концентрация комплексобразующего агента (например, в случае $[Z] \equiv [P^*B]$ ω — концентрация димеров); k_2 и k'_2 — константы скорости реакции роста с участием незакомплексованных активных центров и их комплексов соответственно.

Если система стационарна, то $[C] = \text{const}$. В этих условиях при малых изменениях $[Z]$ реакция должна описываться суммарным уравнением второго порядка, причем эффективная константа скорости второго порядка будет функцией $[Z]$. Можно выделить два крайних случая:

$$\text{если } K_p [Z] \ll 1, \text{ то } \frac{v_2}{[M][C]} = k_2 + k'_2 K_p [Z]$$

$$\text{если } K_p [Z] \gg 1, \text{ то } \frac{v_2}{[M][C]} = \frac{k_2}{K_p [Z]} + k'_2$$

Таким образом, в этих случаях следует ожидать различного характера зависимости относительной скорости процесса с изменением концентрационной области Z .

Вид зависимости \bar{P}_n от $[Z]$ будет определяться влиянием Z на акты обрыва цепи, особенно резкие изменения будут наблюдаться, если Z кроме функции комплексобразователя может выступать как агент обрыва цепи.

Молекулярно-весовое распределение (МВР) полимеров, образующихся в ионных системах

Характер функции распределения полимерных цепей по их длинам определяется статистическими закономерностями, связанными с кинетикой соответствующих реакций. Рассмотрим следующие возможные случаи как наиболее типичные.

1. Рост цепи на одном типе активных центров:

а) имеют место реакции ограничения роста цепи (необратимый обрыв и передача цепи);

б) реакции ограничения роста цепи осуществляются только путем передачи, необратимый обрыв отсутствует;

в) реакции ограничения роста цепи отсутствуют.

2. Рост цепи происходит одновременно на двух (или более) типах активных центров, реакции ограничения роста цепи могут иметь те же варианты, что и рассмотренные выше. Кроме того, в процессе роста цепи возможен взаимный переход одного типа активных центров в другой.

Напомним, что расчет распределения для гомополимера состоит в вычислении концентрации полимерных молекул P_j , состоящих из j звеньев, как функции j . При этом P_j представляет суммарную концентрацию активных P_j^* и мертвых P_j^0 полимерных цепей со степенью полимеризации j . Очевидно, что общая концентрация полимерных молекул в системе будет

$$Q_0 = \sum_{j=1}^{\infty} P_j \quad (I-47)$$

и общая концентрация мономерных звеньев в полимерных молекулах:

$$Q_1 = \sum_{j=1}^{\infty} jP_j \quad (I-48)$$

С учетом статистического характера полимеризации j является случайной величиной, относительно которой справедливы следующие положения.

Если dn — численная доля цепочек в интервале степеней полимеризации $j + dj$, то очевидно, что

$$\int_0^{\infty} dn = n_0 \equiv Q_0 \quad (I-49)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{dn}{n_0} = 1$$

Если $q(j)$ — плотность вероятности случайной величины j , то $q(i) dj$ — вероятность обнаружить эту величину в интервале от j до $j + dj$. Численное распределение полимерных молекул по

степени полимеризации в хорошем приближении можно рассматривать как непрерывное, тогда функция распределения $Q_n(j)$ определится интегралом (интегральное распределение):

$$Q_n(j) = \int_0^j q_n(j) dj \quad (I-50)$$

[естественно, что $q_n(j) \equiv dn/dj$; дифференциальное распределение].

Наиболее полны сведения о случайной величине j , если известна функция $Q_n(j)$ [или $q_n(j)$]. Однако, как будет показано далее, часто полную информацию о j получить трудно. В этих случаях распределение можно охарактеризовать математическим ожиданием, дисперсией и статистическими моментами различных порядков.

Известно, что математическое ожидание $\langle j \rangle$ — среднее значение случайной величины j и дисперсия $(j - \langle j \rangle)^2$ определяются соотношениями:

$$\langle j \rangle = \int_0^{\infty} j q(j) dj \quad (I-51)$$

$$(\overline{j - \langle j \rangle})^2 = \int_0^{\infty} (j - \langle j \rangle)^2 q(j) dj \quad (I-52)$$

Начальные моменты k -го порядка Q_k представляют математическое ожидание величины j^k :

$$Q_k = \int_0^{\infty} j^k q(j) dj \quad (I-53)$$

Информация о моментах распределения позволяет оценить средние значения молекулярного веса и полидисперсность полимера и таким образом получить представление о функции МВР.

Во всех задачах определение $Q_n(j)$ [или $q_n(j)$] сводится к установлению связи этой функции или ее начальных моментов с кинетическими характеристиками реакции полимеризации. При этом возможны два подхода. В первом $Q_n(j)$ (или Q_k) определяют путем решения полной системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику полимеризации, т. е. находят аналитическую зависимость:

$$\frac{d[P^*]}{dt} = f(k_i, \varphi, [C](t), [M](t), [X](t), t) \quad (I-54)$$

$$\frac{d[P_j]}{dt} = f_1(k_i, \varphi, [C](t), [M](t), [X](t), t)$$

где k_i — константы скорости соответствующих элементарных стадий; φ — конверсия; $[C](t)$, $[M](t)$, $[X](t)$ — текущие концентрации инициатора, мономера, примесей (агентов обрыва, передачи цепи); t — время.

Во втором подходе $Q_n(j)$ (или Q_k) определяют из соотношения вероятностей образования к данному моменту времени активных

и мертвых макромолекул заданной длины j и концентрации n , которые далее связывают с кинетическими характеристиками реакции.

Естественно, что оба подхода должны приводить к одинаковой конечной функции МВР, а возможные несовпадения могут быть связаны лишь с различиями в принимаемых допущениях о характере реакции и упрощениях, используемых при реализации каждого подхода.

Принципиально проверка получаемых расчетных данных может быть проведена по результатам экспериментального определения функции МВР. Однако следует заметить, что достижимая в настоящее время точность этих данных часто оказывается недостаточной. При описании соответствующих функций мы будем для краткости отмечать лишь приемы, исходные соображения и выводы о характере самих МВР.

Рост цепи на одном типе активных центров

Случай 1. $k_1 \gg k_2$ — мгновенное иницирование.

а) При использовании первого подхода для условия $k_3 > 0$ и $k_4 = 0$ и мономолекулярного обрыва можно записать:

$$\frac{d[P_j^*]}{dt} = k_2 [P_{j-1}^*] [M] - k_2 [P_j^*] [M] - k_3 [P_j^*] \quad (I-55)$$

$$\frac{d[P_j^0]}{dt} = k_3 [P_j^*] \quad (I-56)$$

Вводя приведенное время $d\tau = [M] dt$ и заменяя $[P_j^*] - [P_{j-1}^*] = \partial [P_j^*] / \partial j$, получим:

$$\frac{\partial [P_j^*]}{\partial \tau} = -k_2 \frac{\partial [P_j^*]}{\partial j} - k_3 [P_j^*] \frac{1}{[M]} \quad (I-57)$$

Функция $q_n(j)$ имеет вид:

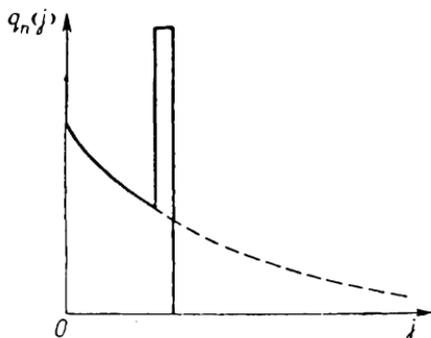
$$q_n(j) \equiv \frac{d[P_j]}{dj} = \frac{k_3}{k_2} \frac{1}{[M]} \exp(-k_3 t) \quad (I-58)$$

$$\text{при } [M] = [M]_0 \exp\left\{-\frac{k_2 [C]_0}{k_3} [1 - \exp(-k_3 t)]\right\}$$

$$q_n(t) = \frac{k_3}{k_2 [M]_0} \exp\left\{-k_3 t + \frac{k_2}{k_3} [C]_0 [1 - \exp(-k_3 t)]\right\} \quad (I-58a)$$

Таким образом, мы приходим к распределению экспоненциального вида, меняющемуся во времени и зависящему от начальных концентраций мономера и инициатора (при этом принимается, что k_2 и k_3 не зависят от j , начиная с $j \geq 1$).

Рис. I-7. МВР полимера при постоянном отношении $[X]/[M]$. (Пик соответствует живым цепям. Пунктирная линия отвечает распределению после гибели всех активных центров.)



б) При $k_4 > 0$, $k_3 = 0$ (реакция ограничения роста цепи при взаимодействии с агентом X) и использовании того же подхода получим:

$$\frac{d[P_j^*]}{dt} = k_2 [P_{j-1}^*] [M] - k_2 [P_j^*] [M] - k_4 [P_j^*] [X] \quad (I-59)$$

$$\frac{d[P_j^0]}{dt} = k_4 [P_j^*] [X] \quad (I-60)$$

После подстановок и преобразований с учетом того, что изменение степени полимеризации отдельной полимерной цепи

$$\frac{dj}{dt} = k_2 [M] \quad (I-61)$$

получаем:

$$q_n(j) = \frac{k_4}{k_2} \frac{[C]_0}{[M]} (1 - P_j^0) \left(\frac{[X]_0}{[C]_0} - P_j^0 \right) \quad (I-62)$$

при $[M] = [M]_0 \exp \left\{ -k_2 [C]_0 \int_0^t y dt \right\}$, где y — доля живых цепей в момент времени t

$$y = \left(1 - \frac{[X]_0}{[C]_0} \right) \left\{ 1 - \frac{[X]_0}{[C]_0} \exp \left[-k_4 [C]_0 \left(1 - \frac{[X]_0}{[C]_0} \right) t \right] \right\}^{-1}$$

В этом случае распределение будет также экспоненциальным. Частный случай, когда $[X]/[M]$ в течение всего периода реакции поддерживают постоянным (непрерывная подача мономера $[M]_t = [M]_0$), приводит к более простой зависимости для степени полимеризации живых цепей

$$\begin{aligned} j^* &= \int_0^{[M]} \left([C]_0 - \frac{[X][M]}{[X]+[M]} \right)^{-1} d[M] = \\ &= - \left(\frac{[X][M]}{[X]+[M]} \right)^{-1} \ln \left(1 - \frac{[X][M]}{([X]+[M])[C]_0} \right) \end{aligned} \quad (I-63)$$

и для молекулярно-вещного распределения (рис. I-7):

$$q_n(j) = \frac{[X]}{[X]+[M]} \exp \left\{ - \frac{[X]}{[X]+[M]} j^* \right\} \quad (I-64)$$

в) Обобщенное представление о функции МВР при $k_3 > 0$ и $k_4 > 0$ можно получить вторым способом (по Бемфорду).

Допустим, что $[M]$ поддерживается постоянной, передача цепи происходит через частицы X, необратимый обрыв цепи — мономолекулярная реакция. Если τ_2 — среднее время жизни растущего активного центра до момента присоединения к нему очередной молекулы мономера, а τ_4 и τ_3 — промежутки времени до исчезновения данного активного центра при передаче и обрыве цепи, то для средней продолжительности жизни τ активного центра получим:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_4} + \frac{1}{\tau_3} \quad (I-65)$$

Вероятность того, что активный центр будет расти, а не участвовать в реакциях передачи и обрыва, описывает уравнение:

$$\xi = \frac{1}{\tau_2} / \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_2} / \left(\frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_4} + \frac{1}{\tau_3} \right) \quad (I-66)$$

Выражая все величины τ через соответствующие константы скорости, т. е.

$$\frac{1}{\tau_2} = k_2 [M]; \quad \frac{1}{\tau_4} = k_4 [X];$$

$$\frac{1}{\tau_3} = k_3 [C]_0 \exp [-(k_3 + k_4 [X]) t]$$

придем к выражению:

$$\xi = \frac{k_2 [M]}{k_2 [M] + k_4 [X] + k_3 [C]_0 \exp [-(k_3 + k_4 [X]) t]} \quad (I-66a)$$

Для достижения степени полимеризации j активный центр должен принять участие в $j-1$ актах роста. Если после этого произойдет передача или обрыв цепи, то мертвая молекула будет содержать j звеньев.

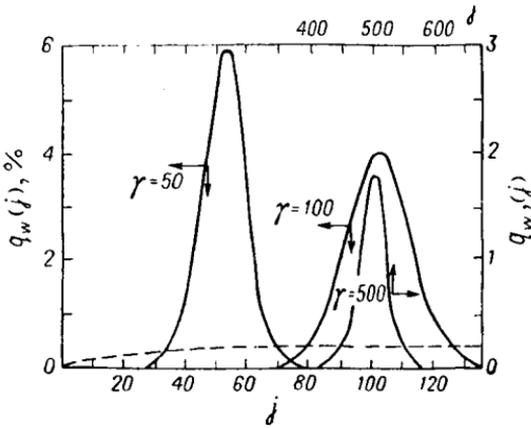
Вероятность того, что следующая реакция любого активного центра будет передачей или обрывом, равна $1-\xi$, и, следовательно, вероятность образования j -мера будет для данного момента времени следующей:

$$q_n(j) = \xi^{j-1} (1-\xi) \quad (I-67)$$



Рис. I-8. Вид кривой МВР при условиях $k_3 \neq 0$, $k_4 \neq 0$, $k_1 \gg k_2$.

Рис. I-9. Распределение Пуассона для $\gamma = 50, 100$ и 500 [1].



Если теперь допустить, что концентрация мономера $[M]$ изменилась на $\Delta[M]$, и учесть, что

$$\langle j \rangle_n = \sum_{j=1}^{\infty} j q_n(j) = \frac{1}{(1-\xi)}$$

то общую концентрацию всех цепей можно выразить как $\Delta[M] / \langle j \rangle_n$ и концентрацию цепей длиной j как $\Delta[M] q_n(j) / \langle j \rangle_n$. Таким образом, из уравнения (I-67) следует:

$$q_n(j) = \Delta[M] \xi^{j-1} (1-\xi)^2 \quad (I-68)$$

Для больших значений j $\xi^{j-1} \approx \xi^j$ (так как $\xi \rightarrow 1$), откуда

$$q_n(j) = \frac{\Delta[M]}{\langle j \rangle_n^2} \exp\left(-\frac{j}{\langle j \rangle_n}\right)$$

Рассмотренные в обобщенном виде случаи соотношения кинетических констант показывают, что сочетание реакций необратимого обрыва и передачи цепи приводят к распределению мертвых цепей экспоненциального вида. В этих условиях распределение живых цепей описывается функцией Гаусса:

$$q_n^*(j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \langle j \rangle_n} \exp\left[-\frac{(j - \langle j \rangle_n)^2}{2 \langle j \rangle_n}\right] \quad (I-69)$$

Общая функция распределения представляет сочетание $q_n(j)$ и $q_n^*(j)$ (рис. I-8). Зависимость этих функций от времени учитывается через $\langle j \rangle_n$ — однозначную функцию ξ .

г) Условия $k_3 = 0$, $k_4 = 0$ и $k_1 \gg k_2$ отвечают случаю «живых» полимеров. Если бы иницирование было мгновенным, то образовался бы моодисперсный полимер. Однако в реальных системах этого не происходит, так как даже при $k_1 \gg k_2$ иницирование не является мгновенным. Используя второй подход, учтем, что иницирование происходит в течение периода времени Δt_0 , который мал

в сравнении со временем реакции t . В момент времени $t \gg \Delta t_0$ МВР живых цепей будет описываться функцией Пуассона:

$$q_n^*(j) = \frac{\gamma^{j-1} \exp(-\gamma)}{(j-1)!} \quad (I-70)$$

где $\gamma = [M]_0/[P^*] = [M]_0/[C]_0$, что справедливо при условии постоянства температуры и концентрации мономера и независимости k_2 от j (рис. I-9).

При этом максимум распределения соответствует $\langle j \rangle_n = \gamma + 1$. Если к моменту времени t_1 согласно уравнению (I-70) возникает распределение живых цепей $q_{n,t}^*(j)$, то за последующий период $\Delta t = t - t_1$ каждая цепочка возрастает на одну и ту же величину Δj . Далее, если исходное число живых цепей в момент t_1 было $[P^*]$, а исходная концентрация мономера была $[M]_0 - [P^*] < j >_{n,t_1}$, где $\langle j \rangle_{n,t_1}$ мало и $[P^*] \ll [M]_0$ (т. е. почти мгновенное иницирование), то

$$\Delta j \approx \frac{[M]_0 - [M]}{[P^*]} \equiv \frac{\Delta [M]}{[P^*]} \quad (I-71)$$

где $[M]$ — концентрация мономера в момент времени t .

Таким образом, различным Δt по ходу реакции будут соответствовать идентичные $q_n^*(j)$, сдвинутые друг относительно друга на интервалы $\Delta j_{k+1} - \Delta j_k$ (рис. I-10).

Очевидно, что ширина распределения зависит от конкретного значения отношения k_1/k_2 .

Случай 2. $k_1 \ll k_2$ — медленное иницирование.

а) При условиях $k_3 > 0$, $k_4 > 0$, $v_1 = v_3$, а также при использовании второго подхода и уравнения (I-65) функция распределения мертвых цепей выразится следующим образом [12]:

$$q_n(j) = \Delta [M] j (1 - \xi)^2 \xi^{j-1} \quad (I-72)$$

Уравнение (I-72), которое получается при учете $1/\tau_3 = k_3 [P^*] = v_1$, представляет собой так называемое «наиболее вероятное» распределение (распределение Флори). Функция распределения живых цепей при этом будет:

$$q_n^*(j) = \alpha \exp(-\alpha j) \quad (I-73)$$

где $\alpha = v_3/v_2 = k_3 [P^*]/k_2 [M]$.

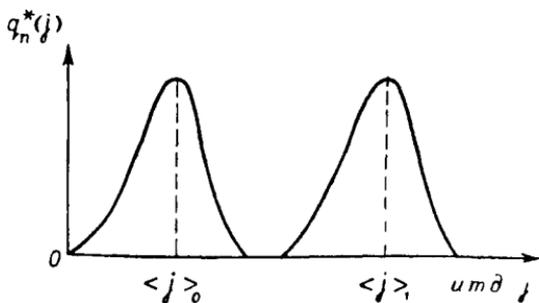


Рис. I-10. Изменение численной функции МВР, нормированной к постоянному числу цепей, с конверсией [21].

б) При $k_3 = k_4 = 0$ рост на живых цепях, количество которых возрастает во времени. Скорость образования первичного активного центра из инициатора будет:

$$\frac{d[P_1^*]}{dt} = k_1[M][C] - k_2[P_1^*][M] \quad (I-74)$$

Скорость образования j -мера:

$$\frac{d[P_j^*]}{dt} = k_2[M]([P_{j-1}^*] - [P_j^*]) \quad (I-75)$$

(для $j = 2, 3, 4, \dots, \infty$).

Вводя приведенное время, получим:

$$\frac{d[P_1^*]}{d\tau} = k_1[C] - k_2[P_1^*] \quad (I-74a)$$

$$\frac{d[P_j^*]}{d\tau} = k_2([P_{j-1}^*] - [P_j^*]) \quad (I-75a)$$

Учитывая, что $d[C]/d\tau = k_1[C]$ и $[C] = [C]_0 \exp(-k_1\tau)$, уравнения (I-74a) и (I-75a) можно проинтегрировать в интервале от 0 до τ с начальными условиями $\tau = 0$; $[M] = [M]_0$; $[P_1^*] = 0$; $[P_j^*] = 0$ при $t = 0$. Решением уравнения (I-75a) будет выражение:

$$c_n^*(j) = \frac{k_1}{k_2} [C]_0 \exp(-k_2\tau) \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)^j \sum_{n=j}^{\infty} (-1)^{j+n} \frac{[(k_2 - k_1)\tau]^n}{n!} \quad (I-76)$$

При $k_1 = k_2$ это распределение сводится к пуассоновому:

$$c_n^*(j) = [C]_0 \exp(-k_2\tau) \lim_{(k_2 - k_1) \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)^j \sum_{n=j}^{\infty} (-1)^{j+n} \times \right. \\ \left. \times \frac{[(k_2 - k_1)\tau]^n}{n!} \right\} = [C]_0 \frac{(k_2\tau)^j}{j!} \exp(-k_2\tau) \quad (I-77)$$

Из уравнения (I-76) следует, что при $k_1 \ll k_2$ характер иницирования достаточно долго отражается на МВР (статистическая ширина убывает постепенно с увеличением τ).

в) При $k_1 \approx k_2$, $k_3 > 0$ и $k_4 > 0$, очевидно, будет иметь место распределение Флори [см. уравнение (I-72)].

Рост цепи на двух (или более) типах активных центров

Случай 1. Взаимные переходы между активными центрами отсутствуют.

Несколько упрощая реальную ситуацию и полагая, что реакция протекает в условиях квазистационарности, можно показать [21],

что МВР полимера, образующегося на каждом активном центре, описывается равновесным распределением Флори:

$$q_{n_i}(j) = \alpha_i \exp(-\alpha_i j)$$

где i — номер активного центра; $\alpha_i = v_{3i}/v_{2i} \cdot 1/[M]_0$ — отношение скоростей обрыва и роста на данном активном центре; $[M]_0$ — начальная концентрация мономера.

Если закон распределения каталитических центров выражается некоторой функцией $\varphi(i)$, то

$$q_n(j) = \sum_{(i)} \varphi(i) \alpha_i \exp(-\alpha_i j) \quad (I-78)$$

т. е. МВР должно быть в общем широким. Если $\varphi(i)$ представляет несколько дискретных полос, то результирующее МВР будет мультимодальным.

Случай 2. Полимеризация на двух типах активных центров, способных переходить друг в друга, в гомогенных условиях.

При условии заметного различия между константами скорости роста цепи k_2 для этих центров должно произойти расширение МВР по сравнению с полимеризацией на одном типе центров. Обращаясь к системам, в которых $k_3 = k_4 = 0$, можно ожидать, что степень расширения кривой МВР будет определяться скоростью превращения одного типа центров в другой. При этом возможны следующие варианты.

а) Собственно рост цепи происходит только на одном типе центров — живых, превращение во второй тип (в «заснувшие») представляет собой остановку роста цепи. Рост затем может продолжаться при переходе заснувшего центра в живой. В этом случае элементарные стадии реакции описываются тремя константами скорости: роста цепи k_2 , перехода живой цепи в заснувшую k_5 и обратного перехода k_{-5} .

Принимая, что при $t = 0$, концентрации живых и заснувших центров $[P_1^*]$ и $[P_1]$, $[P_j^*] = [P_j] = 0$ для всех $j > 1$, концентрации мономера $[M]_0$, и допуская, что равновесие активных и заснувших цепей устанавливается быстро, т. е. $k_5 [P_1^*] = k_{-5} [P_1]$, вид МВР можно определить, пользуясь вторым приемом — по моментам распределения [см. уравнения (I-48), (I-49) и (I-53)]:

$$Q_0 = \sum_{j=1}^{\infty} ([P_j^*] + [P_j])$$

$$Q_1 = \sum_{j=1}^{\infty} j ([P_j^*] + [P_j])$$

$$Q_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 ([P_j^*] + [P_j])$$

Для расчета моментов распределения вводят приведенное время $d\tau = k_2 [M] dt$ и получают:

$$Q_0 = [P_1^*] + [P_1] = \frac{[P_1^*](k_5 + k_{-5})}{k_{-5}}$$

Это справедливо, так как в отсутствие обрыва общее число цепей остается неизменным:

$$Q_1 = \frac{[P_1^*](k_5 + k_{-5})}{k_{-5}} (1 + \tau) = Q_0 (1 + \tau)$$

$$Q_2 = \frac{[P_1^*](k_5 + k_{-5})}{k_{-5}} \left\{ 1 + \left[3 + 2 \frac{k_2 [M]}{k_5 + k_{-5}} \left(1 - \frac{k_{-5}}{k_5 + k_{-5}} \right) \right] \tau - \right. \\ \left. - \tau^2 - 2 \left(\frac{k_2 [M]}{k_5 + k_{-5}} \right)^2 \frac{k_{-5}}{k_5 + k_{-5}} \left(1 - \frac{k_{-5}}{k_5 + k_{-5}} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \exp \left(- \frac{\tau (k_5 + k_{-5})^2}{k_2 [M] k_{-5}} \right) \right] \right\}$$

Если $\tau \gg 1$, то $\tau^2 \gg 3\tau$, и, следовательно, степень полидисперсности U будет:

$$U = \frac{\langle j \rangle^2}{\langle j \rangle} = 1 + 2 \left(1 - \frac{k_{-5}}{k_5 + k_{-5}} \right) \frac{k_2 [M]}{(k_5 + k_{-5})} - \\ - 2 \frac{k_{-5}}{k_5 + k_{-5}} \left(1 - \frac{k_{-5}}{k_5 + k_{-5}} \right) \left(\frac{k_2 [M]}{(k_5 + k_{-5}) \tau} \right)^2 \times \\ \times \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\tau (k_5 + k_{-5})^2}{k_2 [M] k_{-5}} \right] \right\}$$

Из последнего уравнения следует, что при скорости роста цепи значительно большей, чем скорость инициирования, т. е. когда $k_2 [M] / (k_5 + k_{-5}) \gg 1$, U будет значительно отличаться от единицы даже при больших значениях τ .

Таким образом, сосуществование в полимеризующейся системе центров, способных к взаимному превращению, даже если один из них не вызывает роста цепи, приводит к расширению МВР.

б) Оба типа активных центров, способных к взаимному превращению, участвуют в реакциях роста цепи [22].

Исходные уравнения для расчета моментов распределения при анионной полимеризации с участием ионных пар и свободных ионов можно записать следующим образом.

Образование полимерной молекулы длиной j на каждом типе активного центра:

$$\frac{d[P_{j1}^*]}{dt} = k_2'' [M] ([P_{(j-1)1}^*] - [P_{j1}^*]) + k_d [P_{j2}^*] - k_a [P_{j1}^*] [B] \quad (1-79)$$

$$\frac{d[P_{j2}^*]}{dt} = k_2' [M] ([P_{(j-1)2}^*] - [P_{j2}^*]) + k_a [P_{j1}^*] [B] - k_d [P_{j2}^*]$$

где $[P_{j1}^*]$, $[P_{j2}^*]$ — концентрация полимерных цепей длиной j , образующихся на активных центрах первого и второго типа соответственно; k_2'' и k_2' — константы скорости роста цепи на соответствующем активном центре; k_d — константа скорости превращения второго

центра в первый; k_a — константа скорости превращения первого центра во второй; $[C^*]$ — общая концентрация активных центров всех типов; $[B]$ — концентрация противоионов.

Обозначив отношение i -го момента функции распределения к первому моменту в степени i через Q_i , т. е.

$$Q_i = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^i \frac{[P_j]}{[C^*]}}{\left(\sum_{j=1}^{\infty} j \frac{[P_j]}{[C^*]} \right)^i} \quad (\text{где } i = 1, 2, 3, \dots)$$

и интегрируя систему дифференциальных уравнений типа (1-79),

но для суммированных по j переменных $\left(\text{т. е. } d \sum_{j=1}^{\infty} j^i [P_j^*]/dt ; \right.$

$d \sum_{j=1}^{\infty} j^{i-1} [P_{j1}^*]/dt$ и $d \sum_{j=1}^{\infty} j^{i-1} [P_{j2}^*]/dt \left. \right)$, производят оценку необходимых моментов функции распределения.

Начальные условия:

$$[P_{j1}^*] = [P_{j2}^*] = 0 \quad (\text{для } j \leq 0)$$

$$[P_{11}^*] + [P_{12}^*] = [C^*] \quad \text{при } t = 0$$

Общая концентрация полимерных молекул длиной j $[P_j^*] = [P_{j1}^*] + [P_{j2}^*]$, откуда:

$$\frac{d[P_j^*]}{dt} = k_2'' [M] ([P_{(j-1)1}^*] - [P_{j1}^*]) + k_2' [M] ([P_{(j-1)2}^*] - [P_{j2}^*])$$

Решение этой системы является сложной задачей. Она несколько упрощается, если обратиться к некоторым крайним случаям. Так, если равновесие между сосуществующими активными центрами устанавливается быстро, то степень полидисперсности будет возрастать с увеличением различия между константами скорости реакций роста, протекающих на том и другом типе активных центров.

Таким образом, исследование МВР полимеров может дать полезную информацию о механизме образования макромолекул. Это особенно важно, когда выбор между альтернативными механизмами не может быть сделан на основании одних только кинетических данных.

Методы экспериментального изучения ионной полимеризации

Методика исследования реакций ионной полимеризации нередко совпадает с методикой изучения радикальной полимеризации. Наиболее распространенные методы дилатометрического и гравиметрического изучения кинетики радикальной полимеризации

применимы и для ионных систем. Особые требования предъявляются в последнем случае к подготовке реагентов, растворителей и аппаратуры: необходимо весьма тщательное освобождение от влаги, кислорода (в том числе окклюдированного на стенках сосудов, используемых для хранения реагентов и проведения эксперимента) и от других случайных примесей.

К специальной технике приходится прибегать при исследовании реакций, протекающих с гораздо более высокой скоростью, чем радикальная полимеризация. Повышенная интенсивность протекания полимеризации в ионных системах может быть обусловлена двумя причинами: более высокой концентрацией активных центров¹ и их большей реакционной способностью. Это отнюдь не означает, что любая реакция ионной полимеризации характеризуется повышенной скоростью по сравнению с процессами, инициированными свободными радикалами. Тем не менее с такими различиями приходится встречаться.

Обычные методы измерения скорости реакции позволяют наблюдать за процессами с периодом полупревращения более 10 с. Существуют методы, применимые к процессам с гораздо меньшими периодами полупревращения. К их числу относятся следующие.

Метод непрерывной или остановленной струи. Он обеспечивает быстрое смешение реагентов, причем доступное для измерения минимальное время полупревращения может находиться в интервале $2 \cdot 10^{-1}$ — 10^{-3} с. Этот способ часто сочетают с регистрацией методами ЭПР и ЯМР. Для соединения струй реагентов используют смешительные камеры, причем скорость подачи растворов и время пребывания в камере могут точно регулироваться давлением инертного газа. При невозможности безынерционной регистрации изменений, происходящих в реакционной смеси, реагирующую систему после кратковременного пребывания в камере смешивают с раствором, содержащим активный агент обрыва.

Метод смешения в двух(или более)камерных реакторах, камеры которых разделены легко разбивающимися стеклянными перегородками. Время, требующееся на смешение, составляет в этом случае около 15 мс. Регистрацию наблюдений проводят так же, как в методе непрерывной или остановленной струи.

Изменения концентрации реагирующих веществ при быстрых реакциях ионной полимеризации контролируют с помощью спектрофотометрических методов (УФ, ИК; ЯМР), а также измерением электропроводности. Чувствительность этих методов, отличающихся минимальной инерционностью, позволяет использовать их в области концентраций 10^{-6} — 10^{-2} моль/л для УФ-спектроскопии, 10^{-2} моль/л для ЯМР- и ИК-спектроскопии, 10^{-6} — 10^{-4} моль/л для электропроводности.

¹ Интервал концентраций активных центров в процессах радикальной полимеризации лежит в области 10^{-8} — 10^{-6} моль/л. Для ионной полимеризации наиболее характерен интервал 10^{-4} — 10^{-2} моль/л.

Несмотря на то, что наилучшие по воспроизводимости результаты достигаются при работе в сложных цельнопаяных системах с взаимозаменяемыми емкостями, довольно широкое распространение имеет шприцевая техника, когда реагенты (и при необходимости — агенты обрыва) вводят с помощью градуированных шприцев различной емкости через самозатягивающиеся пробки из специальной резины. Шприцевая методика обеспечивает смешение реагентов за 10—15 мс, регистрация хода реакции возможна через 1—2 с после смешения. Этот метод особенно удобен при работе в низкотемпературной области, если соблюдаются изотермические условия проведения реакции.

Литература

1. Шварц М. Анионная полимеризация. М., «Мир», 1969. 669 с.
2. Медведев С. С. Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1923—1945.
3. Figueruelo J. Makromol. Chem., 1970, Bd. 131, S. 63—74.
4. Voileau S., Sigwalt P. Eur. Polymer J., 1967, v. 3, p. 57—64.
5. Цветанов Х. Б., Згонник В. Н., Панайотов И. М., Ерусалимский Б. Л. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, с. 404.
6. Wywater S., Johnson A., Worsfold D. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 1255—1260.
7. Gourdenne A., Sigwalt P. Eur. Polymer J., 1967, v. 3, p. 481—499.
8. Höfelmann K., Jagur-Grodzinski J., Szwarc M. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4645—4651.
9. Рокер Y. Progr. in reaction kinetics, 1961, v. 1, p. 225.
10. Kubisa P., Penczek S. Makromol. Chem., 1971, Bd. 144, S. 169—182.
11. Waack R., McKeever L., Doran M. Chem. Comm., 1969, p. 117—118.
12. Morton M., Sanderson R., Sakata R. J. Polymer Sci., 1971, v. B9, p. 61—70.
13. Kronzer F., Sandel V. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5750—5754.
14. Chevrier B., Carpentier J., Weiss R. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5718—5723.
15. Bodor N., Dewar M., Lo D. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5303.
16. Radom L., Pople J., Schleyer P. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5935—5945.
17. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Высокомол. соед., 1970, т. А13, с. 1614—1620.
18. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л., Миловская Е. Б. Polymer J., Japan, 1973, v. 5, p. 1—10.
19. Reuton G., Glaze W. Theor. Chim. Acta (Berl.), 1969, Bd. 13, S. 259.
20. Базилевский М. В., Тихомиров В. А. Теор. и эксп. химия, 1972, т. 8, с. 728.
21. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л., «Наука», 1965. 267 с.
22. Figini R. Makromol. Chem., 1967, Bd. 107, S. 170—187.

Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений. М., ИЛ, 1961. 347 с.

Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. Л., «Наука», 1965. 510 с.

Гладышев Г. П. Полимеризация винильных соединений. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1964. 191 с.

Плеш П. Катионная полимеризация. М. «Мир», 1966. 584 с.

Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л., «Наука», 1965. 267 с.

Шварц М. Анионная полимеризация. М., «Мир», 1969. 669 с.

Анионная полимеризация ненасыщенных мономеров

Процессами анионной полимеризации называются реакции образования макромолекул в системах, в которых концевой атом растущей цепи имеет отрицательный заряд. Растущие цепи (активные центры реакции роста) подразделяются на различные типы по двум признакам: по природе концевого атома и по степени его удаления от противоиона. Первая характеристика зависит только от природы мономера. Концевым атомом является: углерод — при образовании растущих цепей за счет раскрытия связей $C=C$, кислород — в случае полимеризации по связи $C=O$ или $C-O$ (раскрытие кислородсодержащих гетероциклов), сера — при полимеризации циклических тиоэфиров, азот — в случае некоторых азотсодержащих мономеров. Вторая характеристика зависит от большего числа факторов, важнейшие из которых — свойства противоиона и реакционной среды и температура. Ими определяется существование активных центров в виде поляризованных молекул, ионных пар или свободных анионов, а также в виде изолированных или ассоциированных растущих цепей.

Большое разнообразие мономеров, растворителей и инициаторов, используемых в анионных процессах, и, следовательно, существенное различие в характере активных центров в разных системах обуславливает индивидуальность конкретных реакций анионной полимеризации. Детальный механизм и кинетические схемы процессов в анионных системах, отличающихся хотя бы одним из компонентов (например, только природой реакционной среды или только типом инициатора), могут значительно различаться. Следствия таких различий отражаются на общей эффективности процесса, на молекулярно-весовых характеристиках полимеров и их строении. Этой особенностью процессов анионной полимеризации обусловлено построение данной главы. После общей характеристики анионных инициаторов в ней раздельно изложены механизм и кинетика реакций полимеризации ненасыщенных неполярных и полярных мономеров. Анионные процессы образования макромолекул, протекающие за счет раскрытия связей C -гетероатом в циклических мономерах, рассмотрены в гл. IV.

Основные типы анионных инициаторов и принципы их действия

К наиболее широко используемым анионным инициаторам относятся различные производные щелочных и щелочноземельных металлов, главным образом металлалкилы, алкоксиды и амиды. Непосредственное применение щелочных металлов для инициирования анионной полимеризации представляет в настоящее время преимущественно исторический интерес; более важны сложные иницирующие системы, которые создаются на основе щелочных металлов и полициклических ароматических углеводородов в эфирных средах.

Все перечисленные агенты чрезвычайно чувствительны к влаге и кислороду, поэтому их синтез, хранение, подготовка к работе и дальнейшее использование должны проводиться в строго контролируемых условиях, исключающих дезактивацию, т. е. в атмосфере хорошо высушенного инертного газа (азот, аргон) или в вакууме. Естественно, что эти требования распространяются на мономер и растворитель.

Выбор инициатора для полимеризации данного мономера диктуется различными соображениями, одни из которых являются методическими (растворимость инициатора, его относительная активность), а другие связаны с определенной целевой задачей (синтез полимера заданной микроструктуры, регулирование молекулярно-вещного распределения полимера). Относительная активность анионного инициатора в пределах данной группы соединений находится в прямой связи с ионностью его активной связи, в частности, в случае металлалкилов RMt — с ионностью связи $C-Mt$. Для некоторых простейших металлалкилов ионность связи $C-Mt$ рассчитана на основе использования величин, характеризующих электроотрицательность атома в определенном валентном состоянии и распределение электронов, образующих связь $R-Mt$ [1]:

	Ион- ность, %
$(CH_3)_2Mg$	20
CH_3Li	27
CH_3Na	29
CH_3K	31
CH_3Rb	34

С этими величинами хорошо согласуется меньшая иницирующая активность магниорганических соединений по сравнению с литийорганическими. Например, магниалкилы инертны по отношению к стиролу в углеводородной среде даже при температуре близкой к $100^\circ C$, тогда как литийалкилы вызывают полимеризацию стирола в тех же растворителях с достаточной скоростью уже при $0^\circ C$. Конечно, ионность связи $C-Mt$ в данном металлалкиле существенно зависит от природы реакционной среды, причем результативность сольватационных эффектов в полярных растворителях (т. е. эффектов, способных в конечном счете привести к диссоциации

металлалкилов на свободные ионы) не является простой функцией ионности этой связи в исходном соединении. Склонность соединения RMt к сольватации и, следовательно, к ослаблению связи $C-Mt$, часто совпадающему с повышением ее ионности, в большей мере зависит от другого фактора, а именно от электроноакцепторных свойств атома Mt ; подробнее это было изложено в гл. I при характеристике зависимости констант диссоциации ионных пар от природы противоиона.

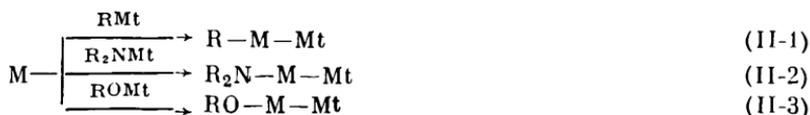
Ионность связи является полезным показателем лишь при сопоставлении инициаторов достаточно близких по типу, например соединений $C_nH_{2n+1}Mt$. Смысл этого ограничения становится очевидным, если обратиться к данным, относящимся к металлорганическим соединениям $CH_2=CHMt$. Связь $C-Mt$ имеет в них более ионный характер, чем в соответствующих металлалкилах [1]:

	Ионность, %
$CH_2=CHMg$	24
$CH_2=CHLi$	31
$CH_2=CHNa$	33

Тем не менее винильные производные металлов — гораздо менее активные анионные инициаторы, чем их насыщенные аналоги. Причина этого состоит в делокализации отрицательного заряда карбанионного компонента металлалкенила вследствие включения заряда в π -электронную систему связи $C=C$. Насколько такой эффект значителен, показывают результаты квантовохимических расчетов молекул C_2H_5Li и $CH_2=CHLi$. Расчеты, выполненные с оптимизацией геометрии этих молекул, приводят к разности зарядов на C -атомах 0,30 и 0,19 заряда электрона в первой и во второй из них соответственно [2]. Отсюда следует, что относительная активность металлорганического соединения в реакции инициирования полимеризации находится в зависимости не только от ионности связи $C-Mt$, но и от реакционной способности его карбанионного компонента. Обычно эти характеристики соединений RMt меняются антипараллельно. Аналогичный вывод должен быть сделан применительно к соединениям $ROMt$. Активная связь в таких инициаторах, т. е. $O-Mt$, является более ионной, чем $C-Mt$. Однако по реакционной способности при взаимодействии с ненасыщенными мономерами алкоксиды металлов уступают металлалкилам. В частности, в отличие от металлалкилов щелочного ряда, алкоксиды щелочных металлов не вызывают полимеризации диеновых углеводородов. Для инициирования полимеризации полярных мономеров, например акрилонитрила, пригодны как те, так и другие соединения, но и в подобных процессах металлалкилы обычно проявляют более высокую относительную активность.

При всем многообразии анионных инициаторов механизм их действия может быть сведен к двум типам: непосредственное присоединение иницирующего агента к мономеру и перенос электрона на мономер без присоединения инициатора или его фрагмента к ко-

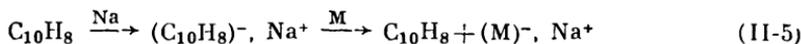
нечному продукту. Первый тип взаимодействия обобщает случаи, относящиеся к металлалкилам, амидам и алкоксидам металлов:



В любом из превращений, отвечающих реакциям (II-1)—(II-3), может в виде некоторого вклада фигурировать инициирование соответствующими свободными анионами, например:

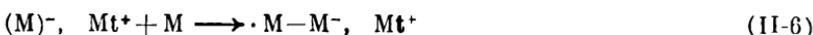


По принципу переноса электрона действуют иницирующие системы, образующиеся при взаимодействии щелочных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами (нафталином, антраценом, дифенилом) или с ароматическими кетонами в эфирных растворителях, в частности тетрагидрофуране и диоксане. В этих системах образуются анион-радикалы ароматического производного, которые способны передавать избыточный электрон мономеру, регенерируясь при этом до исходного соединения. Описанную последовательность реакций для системы, включающей в качестве исходных компонентов металлический натрий и нафталин, описывает уравнение:

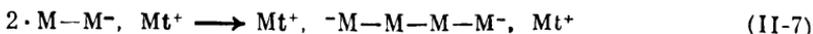


Анион-радикалы мономера, как и иницирующие анион-радикалы, не являются образованиями с локализованными анионными и радикальными центрами, отвечающими формуле $\cdot\text{CH}_2\text{CH}^-$; к таким

формулам иногда прибегают для простоты. Локализация происходит после присоединения второй молекулы мономера, вызывающего разделение реакционных центров:



Продукт реакции (II-6) можно рассматривать как бифункциональный агент, способный к иницированию полимеризации по двум механизмам: анионному и радикальному. Однако в реальных условиях радикальные активные центры быстро исчезают из-за рекомбинации, приводящей к образованию дианионных центров:



Заметим, что в отличие от актов рекомбинации обычных свободных радикалов взаимодействие анион-радикалов друг с другом характеризуется высокой энергией активации, так как оно затруднено силами электростатического отталкивания. Это препятствие становится менее существенным при разделении радикального и анионного активных центров [см. уравнение (II-6)], вследствие чего дезактивация радикальных центров протекает именно за счет реакции (II-7).

Полимеризация ненасыщенных неполярных мономеров

Основная особенность процессов образования макромолекул из ненасыщенных углеводородов в анионных системах состоит в отсутствии реакций кинетического обрыва и в возможности выбора условий, устраняющих акты передачи цепи. Последнее достигается использованием подходящих растворителей и проведением процесса полимеризации при достаточно низкой температуре. Кинетику реакций полимеризации этого типа формально описывают приведенные ранее уравнения (I-20) и (I-21), различие между которыми обусловлено относительной скоростью иницирования.

В реальных системах кинетика полимеризации неполярных мономеров осложняется дополнительными явлениями. Важнейшие из них — ассоциация исходного инициатора и растущих цепей (особенно существенная в неполярных средах) и диссоциация ионных пар на свободные ионы (существенная в полярных растворителях). Значительное влияние на кинетику полимеризации способно оказывать присутствие чрезвычайно малых количеств (сравнимых с концентрацией инициатора, т. е. порядка 10^{-3} — 10^{-2} моль/л) активных электронодоноров, в том числе тех из них, которые часто используются в анионных системах в качестве растворителей. Конечно, столь невысокая концентрация этих соединений практически не влияет на полярность реакционной среды; их действие определяется той или иной модификацией инициатора и растущих цепей.

Специфика конкретных анионных процессов делает целесообразной раздельную характеристику полимеризации неполярных мономеров а) в углеводородных средах, б) в тех же средах, но в присутствии каталитических количеств электронодоноров и в) в полярных средах.

Полимеризация в неполярных средах

Первым примером процессов данного типа, заслуживающим упоминания в связи с большим историческим значением, является полимеризация бутадиена под действием металлического натрия, которая благодаря работам С. В. Лебедева была доведена до промышленного масштаба еще в 1932 г. Постепенно этот способ, имевший в течение длительного времени широкое практическое применение для синтеза бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков, оказался вытесненным более прогрессивными методами (см. гл. V и VII).

Детальное исследование кинетики полимеризации, инициированной щелочными металлами в неполярных растворителях, существенно затруднено гетерогенностью соответствующих систем. Начальным стадиям таких процессов свойственна адсорбционная кинетика, характер последующих стадий во многом определяется способностью растущих цепей к растворению в используемой реакционной среде,

что, в свою очередь, зависит, при прочих равных условиях, от природы металла и длины цепи.

Более отчетливая характеристика может быть получена для процессов, протекающих с самого начала и до любой стадии в гомогенных условиях. Применительно к реакциям полимеризации ненасыщенных углеводородов в неполярных растворителях это достигается использованием в качестве инициаторов металлоорганических соединений, из которых наибольшее распространение имеют литий-алкилы, в частности бутиллитий.

Полимеризация неполярных мономеров (стирола, бутадиена, изопрена) под действием бутиллития в углеводородной среде протекает при комнатной температуре и при обычно используемых в кинетических исследованиях концентрациях реагентов ($[M] = 2 \div 4$, $[C] = 10^{-4} \div 10^{-2}$ моль/л) с умеренной скоростью. Реакция роста при использовании бутиллития несколько превышает по скорости реакцию иницирования, поэтому соответствующие процессы полимеризации протекают с некоторым индукционным периодом, продолжительность которого зависит от природы мономера, растворителя и от отношения мономер/инициатор¹. Постоянная скорость устанавливается по окончании стадии иницирования и сохраняется до исчерпания значительной части мономера (обычно более 60% от исходного количества); после этого возможно замедление процесса, обусловленное уменьшением концентрации мономера. При таком течении реакции полимеризации кинетические кривые, изображенные простейшим способом (через расходование мономера во времени), имеют более или менее четко выраженный S-образный характер.

В условиях медленного иницирования возможно непосредственное экспериментальное определение кинетических порядков обеих стадий полимеризации — иницирования и роста. В рассматриваемом случае для этой цели пригоден спектроскопический метод изучения кинетики, позволяющий одновременно фиксировать появление и возрастание концентрации растущих цепей (по полосе поглощения, отвечающей стирольному карбаниону; 343 нм) и уменьшение концентрации мономера (по полосе поглощения винильной группы; 298 нм). Начиная с момента достижения максимальной интенсивности полосы 343 нм, скорость полимеризации совпадает со скоростью реакции роста. С помощью этого метода Байуотер (1960 г.) получил следующие уравнения скорости реакций иницирования и роста ($C_4H_9M_nLi$ — растущие цепи):

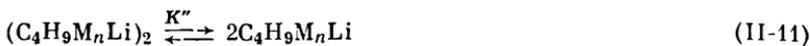
$$v_1 = k' [M] [C]^{1/2} \quad (II-8)$$

$$v_2 = k'' [M] [C_4H_9M_nLi]^{1/2} \quad (II-9)$$

Дробные порядки реакций, отвечающих уравнениям (II-8) и (II-9), по инициатору и растущим цепям обусловлены ассоциированным

¹ Большой иницирующей активностью отличается *втор*-бутиллитий, полимеризация под действием которого в тех же условиях протекает без индукционного периода.

состоянием этих агентов, находящихся в растворе в равновесии с мономерными формами:



Экспериментальные уравнения (II-8) и (II-9) можно интерпретировать, приняв, что реакции, им отвечающие, протекают только с участием мономерных форм металлоорганических соединений:



Тогда для констант уравнений (II-8) и (II-9) получим:

$$k' = k_1 (K')^{1/6}; \quad k'' = k_2 (K'')^{1/2}$$

Кинетика полимеризации в подобных системах упрощается при условии применения для иницирования низкомолекулярных продуктов взаимодействия мономера с литийалкилом (так называемого «посева»), которые могут быть предварительно синтезированы при невысоком отношении $[M]/[C]$ (порядка $5 \div 10/1$). Этот прием фактически исключает стадию иницирования в последующем процессе полимеризации, исходными металлоорганическими агентами в котором окажутся соединения $(C_4H_9M_nLi)_m$ с $n \leq 10$ и $m < 6$. Заметим, что для обеспечения полноты использования исходного литийалкила на стадии синтеза «посева» наиболее удобен *втор-*-бутиллитий (см. примечание на стр. 49).

Для общей скорости полимеризации, совпадающей в таких случаях (т. е. при исключении стадии иницирования) со скоростью реакции роста с самого начала, действительно уравнение (II-9). Замена концентрации $(C_4H_9M_nLi)_2$ на концентрацию исходного литийалкила $[C]$ приведет к выражению:

$$v = k_2 (K'')^{1/2} [M] \left(\frac{[C]}{2} \right)^{1/2} \quad (II-14)$$

Степень ассоциации соединений RLi зависит от природы R , а также от растворителя. В углеводородных средах *n*-бутиллитий гексамерен, соединения с разветвленными алкилами, например *втор-*- и *трет-*-бутиллитий, тетрамерны. Это различие обусловлено более значительным удалением алкилов друг от друга в тетрамерах и уменьшением благодаря этому пространственных препятствий в ассоциированных молекулах, содержащих заместители большого объема.

Ассоциированное состояние высокомолекулярных литийорганических соединений в углеводородных растворах было впервые установлено путем сопоставления вискозиметрических молекулярных весов «живых» и дезактивированных полимеров (Мортон, 1961 г.). Вязкость соответствующих растворов существенно падает после

деактивации реакционных смесей водой, спиртами и другими агентами обрыва, что обусловлено реакцией:



Точные данные о степени ассоциации различных углеводородных полимерных цепей с литиевым противоионом были в последнее время получены Байуотером и другими [3] на основе использования для определения молекулярного веса «живых» полимеров метода светорассеяния. Таким путем было установлено димерное состояние полистириллития в углеводородном растворе и тетрамерное состояние полибутадиениллития. Полиизопрениллитий оказался тетрамерным при концентрации не ниже 10^{-3} моль/л. В области более низких концентраций отмечается диссоциация тетрамеров на димеры.

Подчеркнем, что в данном случае речь идет о степени ассоциации основного состояния литийорганических соединений. Кинетический порядок элементарных актов полимеризации могут определять и весьма низкие концентрации диссоциированных форм, так как относительная активность соединений $(RLi)_n$ резко возрастает с уменьшением величины n . В общем случае следует принимать во внимание возможность участия в процессе полимеризации любой из сосуществующих форм этих соединений — от предельно ассоциированной до $(RLi)_{n-x}$, где $x \leq n - 1$; вклад каждой из них зависит от выбранного концентрационного интервала. Роль мономерной формы обычно преобладает в области исходной концентрации литийорганического агента не выше 10^{-2} моль/л. Такому условию отвечают кинетические порядки близкие к $1/n$. С повышением концентрации литийорганических соединений порядок реакции по инициатору или по растущим цепям может повыситься вплоть до первого. Это свидетельствует о непосредственном взаимодействии ассоциированного соединения $(RLi)_n$ с мономером.

Зависимость порядка реакции по литийорганическому агенту от его концентрации иллюстрируют, в частности, недавно опубликованные данные Згонника, Шадринной и других [4, 5], относящиеся к элементарным актам полимеризации бутадиена¹. Для реакции иницирования под действием *втор*-бутиллития (как уже отмечалось, в углеводородной среде он тетрамерен) в концентрационном интервале от 0,1 до 2,0 моль/л получен порядок около 0,9. Реакция роста, охарактеризованная по кинетике взаимодействия низкомолекулярного полибутадиениллития (также тетрамера) с бутадиеном, имеет порядок близкий к $1/4$ при концентрации растущих цепей от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л. Далее он повышается до половинного, причем приобретает отрицательный знак. Последнее обстоятельство свидетельствует о существенно меньшей реакционной способности димерных растущих цепей (которые в области повышенных концентраций полибутадиениллития становятся основной действующей формой

¹ Цитированные работы заслуживают внимания и в методическом отношении; для изучения кинетики реакций иницирования и роста в них впервые использована ИК-спектроскопия.

ТАБЛИЦА II-1
Реакция иницирования
в системах $(RLi)_n$ — неполярный мономер

R	Растворитель	n	Мономер	Концентрация, моль/л		Температура, °C	Порядок по инициатору	Литература
				[C]	[M]			
<i>n</i> -C ₄ H ₉	Циклогексан	6	Изопрен	10 ⁻⁴ —10 ⁻²	0,6	30	0,7	6
<i>n</i> -C ₄ H ₉	Гептан	6	Бутадиен	10 ⁻⁶ —10 ⁻¹	1,0	25	$\frac{1}{6}$ —1	7
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	Гексан	4	Изопрен	10 ⁻⁴ —10 ⁻³	4,10 ⁻² —1,2	30	1	8
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	Гексан	4	Стирол	10 ⁻¹ —1,0	1,0	50	1	9

активных центров) по сравнению с мономерными. Аналогичным образом можно интерпретировать другие известные факты, демонстрирующие зависимость порядка реакции по литийорганическому соединению от его концентрации (табл. II-1).

Возвращаясь к константам равновесий между ассоциированными и мономерными формами литийорганических соединений, отметим их чувствительность к образованию смешанных ассоциированных агентов общего типа $(RLi)_m \cdot (RM_nLi)_p$, которое неизбежно на стадии иницирования. Согласно данным ЯМР, такие смешанные ассоциаты отличаются повышенной склонностью к диссоциации по сравнению с литийорганическими соединениями, содержащими равноценные заместители. Это может вызвать непостоянство экспериментальных величин k' и k'' [см. уравнения (II-8) и (II-9)], по крайней мере в течение начального периода полимеризации.

Помимо дробных кинетических порядков ассоциированное состояние растущих цепей имеет и другие следствия. Одно из них — сложный характер экспериментальных значений энергии активации элементарных актов, полученных из данных по полимеризации. Такие величины включают энергию диссоциации металлорганических агентов на мономерные формы, что для реакции роста, отвечающей уравнениям (II-11) и (II-13), запишется следующим образом:

$$E_{\text{экс}} = \frac{E''}{2} + E_2 \quad (\text{II-15})$$

где E'' — энергия диссоциации растущих цепей; E_2 — энергия активации реакции роста. Это приводит к высоким значениям величин $E_{\text{экс}}$, которые в рассматриваемых системах достигают 15—20 ккал/моль. Независимое определение E'' из температурного хода константы равновесия K'' позволяет найти из уравнения (II-15) величину E_2 . В частности, для системы алкиллитий — изопрен — гексан величины E'' и E_2 составляют 23,0 и 4,1 ккал/моль соответственно [10].

Специфичность кинетики конкретных процессов, обусловленная различиями в относительной скорости иницирования, отражается на молекулярно-весовом распределении полимеров. Отсутствие реак-

ТАБЛИЦА II-2
Молекулярный вес полимеров,
образующихся под действием литийалкилов
в неполярных растворителях [9]

Полимер	$M_{\text{теор}} \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3}$		
		<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	втор-C ₄ H ₉ Li	трет-C ₄ H ₉ Li
Поллстирол	200	250	196	315
	100	140	98	190
Полиизопрен	200	220	195	—
	100	126	97	—

ций ограничения роста цепей приводит к узкому МВР лишь при условии $k_1 \gg k_2$ (см. стр. 33). Поэтому образование монодисперсных полимеров при анионном иницировании в углеводородной среде обеспечивают либо металлалкилы, удовлетворяющие этому условию, либо «посев», который может быть синтезирован на основе более широкого круга анионных инициаторов¹.

В табл. II-2 приведено несколько примеров, иллюстрирующих влияние типа инициатора на отношение теоретически рассчитанного по формуле (II-16) молекулярного веса $M_{\text{теор}}$ к экспериментально установленному значению $M_{\text{эксп}}$:

$$M_{\text{теор}} = \frac{[M]}{[C]} m\varphi \quad (\text{II-16})$$

где m — молекулярный вес мономера; φ — конверсия.

Достаточно хорошее совпадение величин $M_{\text{теор}}$ и $M_{\text{эксп}}$ является прямым указанием на соблюдение в данной системе условия $k_1 \gg k_2$ при отсутствии реакций обрыва и передачи цепи. С другой стороны, расхождение между этими величинами может быть обусловлено разными причинами. Одна из них — относительно медленное иницирование, другая — наличие актов ограничения роста цепи. Такие акты, наиболее характерные для процессов полимеризации в полярных растворителях, в определенных случаях играют заметную роль и в неполярных средах. Показательными в этом отношении являются результаты исследований Медведева, приведенные в табл. II-3.

Результаты табл. II-3, свидетельствующие о протекании реакции передачи цепи на толуол



иллюстрируют одновременно существенное различие в поведении бензола и толуола по отношению к анионным растущим цепям и большую зависимость эффективности реакции (II-17) от природы карб-анионного компонента активных центров.

¹ Некоторая неоднородность степени полимеризации низкомолекулярного «посева» не отразится на МВР макромолекул, если конечные значения \bar{P} достаточно велики.

ТАБЛИЦА II-3

Молекулярный вес полимеров, образующихся в системах неполярный мономер — неполярный растворитель — металлический калий [11]

Температура 25 °С; данные получены при полной конверсии мономеров.

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Растворитель	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
Изопрен	2,0	Бензол	168
		Толуол	7,4
Бутадиен	2,4	Бензол	362
		Толуол	41,7
Стирол	2,7	Бензол	350
		Толуол	135

В значительной мере интенсивность протекания реакции (II-17) зависит и от противоиона. Аналогичные эксперименты, проведенные с другими щелочными металлами, показали, что в тех же условиях в случае натрия эффект гораздо меньше, а в случае лития он почти отсутствует.

Возможность исключения реакций ограничения роста цепи в определенных анионных системах позволяет ставить вопрос о практически достижимых максимальных молекулярных весах полимеров при многократном дозировании новых порций мономера после завершения очередной стадии полимеризации. На примере полиизопрениллития Пататом установлено существование некоторого предела повышения молекулярного веса полимера при реакции между «живыми» цепями и мономером [12]. В данном случае этот предел при комнатной температуре в углеводородной среде приближается к 10^7 . Обнаруженное явление имеет термодинамическую природу, так как реакции передачи цепи и обрыва в указанных экспериментальных условиях не протекают.

Полимеризация в неполярных средах в присутствии каталитических количеств полярных агентов

Многие эффекты, наблюдаемые при переходе от неполярных сред к полярным, могут быть вызваны весьма малыми количествами полярных соединений, в особенности электронодоноров, обладающих достаточно высокой основностью. К их числу относятся простые эфиры, ацетали, амины, сульфиды и некоторые другие соединения. Существенно, что основания Льюиса эфирного типа часто используются в процессах анионной полимеризации в качестве растворителей (диэтиловый эфир, диметоксиэтан, тетрагидрофуран и др.). В связи с этим особенно важно различать эффекты, вызываемые такими порциями этих соединений, которые практически не влияют на полярность реакционной среды (назовем их «микроэффектами»), от действия, проявляющегося лишь в области их высоких

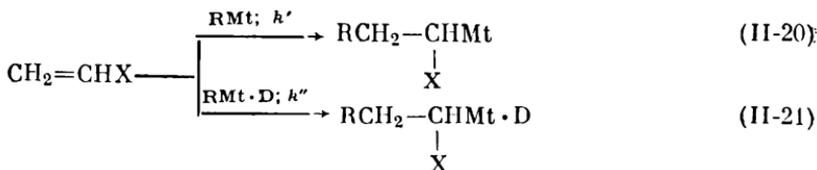
концентраций («макроэффекты»). Эти термины, введенные для удобства, отнюдь не отражают масштаба соответствующих влияний; действие оснований Льюиса может быть весьма значительным уже при использовании их в каталитических количествах.

Микроэффекты, независимо от их конкретного характера, обусловлены образованием стехиометрических комплексов электронодонора D с исходным металлоорганическим инициатором или с активными центрами (n обычно равно 1 или 2):



Продукты обратимых реакций (II-18) и (II-19), в которых протоионы Mt выполняют функцию электроноакцепторов, прежде всего отличаются от исходных металлоорганических компонентов реакционной способностью. Остановившись в настоящем разделе только на микроэффектах именно такого рода, отметим и другое существенное отличие агентов типа $\text{M}^*\text{Mt} \cdot \text{D}$ от M^*Mt . Оно состоит в их различной стереохимической избирательности, т. е. в образовании под действием тех и других активных центров (при прочих равных условиях) макромолекул разной структуры (см. стр. 70).

Конечный результат образования комплекса общего вида $\text{RMt} \cdot \text{D}$ на первый взгляд прост. Переход электрона от молекулы электронодонора как на вакантную орбиталь атома металла, так и на вновь образующуюся молекулярную орбиталь комплекса приводит к обеднению электронами связи C—Mt и, следовательно, к ее ослаблению. Это явление формально равнозначно повышению активности металлалкила в реакциях, сопровождающихся разрывом связи C—Mt. Поэтому при сопоставлении таких реакций, как, например,



может ожидать соотношение $k' < k''$. Действительно, в большинстве исследованных случаев присутствие электронодонора уже в концентрации, достаточной для образования комплексов $\text{RMt} \cdot \text{D}$ или $\text{RMt} \cdot 2\text{D}$, повышает общую эффективность полимеризации по сравнению с реакцией, протекающей в отсутствие агента D. Однако, во-первых, этот результат может быть приписан не одному лишь различию в прочности связей C—Mt в соединениях RMt и $\text{RMt} \cdot \text{D}$. Во-вторых, в отдельных системах возможно противоположное действие электронодоноров, т. е. влияние агентов D, отвечающее неравенству $k' > k''$.

Более подробному рассмотрению природы этих явлений предшествовало несколько примеров, иллюстрирующих изменение кинетики полимеризации неполярных мономеров в неполярных средах, обусловленное присутствием каталитических количеств электронодоноров.

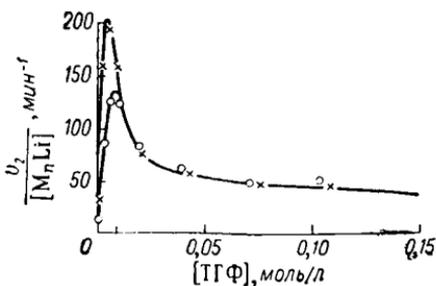
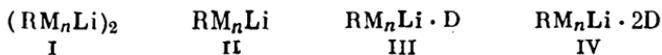


Рис. II-1. Скорость полимеризации в системе стирол — полистириллитий — бензол — ТГФ при 20 °С и концентрации полистириллития $1,1 \cdot 10^{-3}$ (o) и $1,4 \cdot 10^{-4}$ (x) моль/л.

К первым наблюдениям такого рода относятся результаты Байотера, полученные при исследовании влияния ТГФ на полимеризацию стирола в бензоле, инициированную бутиллитием. В соответствии с ними зависимость скорости полимеризации от концентрации электронодонора описывается кривой с максимумом, лежащим вблизи отношения ТГФ/полистириллитий порядка 10 (рис. II-1). Изменение скорости полимеризации с концентрацией D может быть вызвано как изменением концентрации определенного комплекса, так и образованием комплексов различного состава, структуры и относительной активности. В общем случае следует принимать во внимание оба фактора, для выяснения значимости каждого из которых необходимы сведения о стехиометрии и константах устойчивости соответствующих комплексов. Обычно более доступны кинетические данные, также позволяющие сделать полезные заключения о типе активных центров в том или ином процессе полимеризации.

В рассматриваемой системе порядок реакции роста по активным центрам на участке кривой, лежащем слева от максимума (см. рис. II-1), сохраняется равным 0,5, как и в отсутствие ТГФ [см. уравнение (II-9)]. При концентрации ТГФ от 0,2 моль/л и выше (т. е. при отношении ТГФ/инициатор ≥ 200) порядок становится первым. Следовательно, для этих условий можно принять существование всех растущих цепей в виде мономерных комплексов с ТГФ.

Кинетический анализ приводит к выводу о присутствии в системе при умеренных концентрациях ТГФ по крайней мере четырех типов полистириллитиевых цепей, из которых активными являются цепи II—IV:



Концентрация этих агентов, образующих сложную равновесную систему, определяется концентрацией ТГФ, причем повышение скорости полимеризации в области низких концентраций ТГФ следует приписать возникновению агента III, отличающегося наибольшей относительной активностью. Сохранение в этих условиях половинного порядка реакции роста по активным центрам означает, что основная доля литийорганических соединений присутствует в реакционной смеси в виде димерной формы, которой в прежней интер-

ТАБЛИЦА II-4

Характеристика систем бутиллитий — электронодонор [14, 15]

Температура 30 °С; растворитель изооктан; концентрация электронодонора 0,15–0,30 моль/л.

ЭД	ЭД : Li	Частота валентных колебаний связи С–гетероатом, см ⁻¹		Разность частот валентных колебаний связи С–Li в C ₄ H ₉ Li и в комплексе	Доля связанного ЭД, %	–ΔH ккал/моль
		для ЭД	для ЭД в комплексе			
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,1 : 1	1130	1093	15	25	1
(C ₄ H ₉) ₂ O	1,3 : 1	1120	1075	7	16	3,4
2,3-Диметоксибутан (d, l)	1 : 1,5	1114	1085	10	60	1,5
Тетраметилэтилендиамин	1 : 1	1045	950	39	90	—

претации [10] приписана структура I. Однако в отсутствие существенного избытка ТГФ сами комплексы типа III могут быть ассоциированными. Такой факт известен для тетрамерного олигобутадиениллития $[R(C_4H_9)_nLi]_4$, образующего с ТГФ в углеводородной среде стехиометрические комплексы без изменения исходной степени ассоциации, в частности комплекс $[R(C_4H_9)_nLi \cdot ТГФ]_4$ [13]. В случае полимеризации стирола допустимо существование комплексов $(RM_nLi \cdot ТГФ)_2$, находящихся в равновесии с более реакционноспособной мономерной формой III.

Характеристики систем металлалкил — электронодонор (ЭД) могут быть получены, в частности, при использовании ИК-спектроскопии. Несколько примеров, относящихся к бутиллитию, приведено в табл. II-4 (см. также рис. II-2).

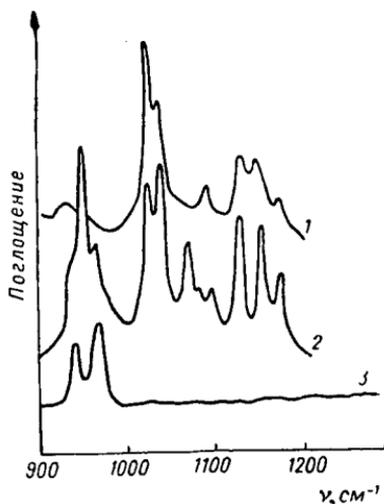


Рис. II-2. ИК-спектры тетраметилэтилендиаминна (1), его комплекса (1 : 1) с бутиллитием (2) и бутиллития (3) в изооктане [14]. Отнесение полос: 950 см⁻¹ — амин в составе комплекса; 936 и 967 см⁻¹ — С–Н-колебания в метиленовой группе, находящейся в α-положении к атому лития.

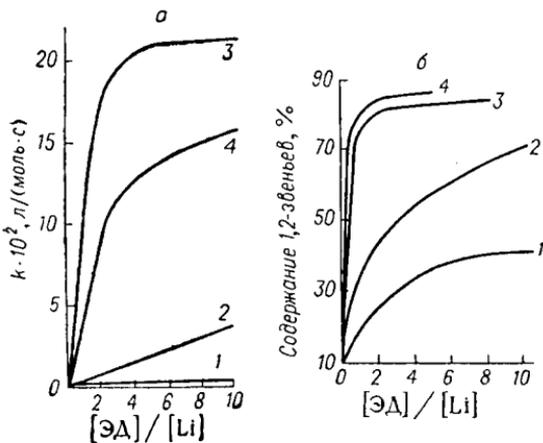


Рис. II-3. Зависимость относительной приведенной константы скорости полимеризации (а) в системах бутадиев — бутиллитий — ЭД — петролейный эфир и микроструктуры полибутадиев (б) от природы и концентрации ЭД (концентрация бутадиев 1,5, бутиллития $3 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; температура 20 °С) [14]:
 1 — диэтиловый эфир; 2 — ТГФ;
 3 — тетраметилэтилендиамин; 4 — 2,3-диметоксипутан.

Процессы полимеризации в системах с сосуществующими активными центрами А* и Б* различной реакционной способности, находящимися в равновесии, отражает следующая упрощенная схема:

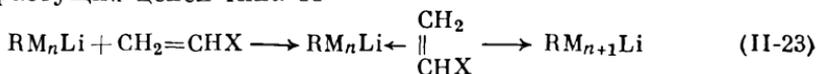


(II-22)

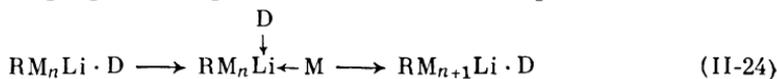
Экспериментальные константы скорости реакции роста в таких случаях являются суммарными и включают константу равновесия (II-22). Естественно, что вклад каждого из направлений реакции роста является функцией констант k_a и k_b и относительных концентраций А* и Б*, зависящих от константы равновесия К. Существование растущих цепей разной активности отражается также на молекулярно-весовом распределении полимеров (см. стр.39).

Как следует из изложенного, зависимость конечного кинетического эффекта определяется двумя факторами. Один из них — основность электронодонора. Сильные основания Льюиса оказывают существенное влияние на анионную полимеризацию даже при $D/RMt < 1$. Второй фактор — возможность образования комплексов разного состава с существенно различной реакционной способностью. Явления, связанные с действием второго фактора, пока не поддаются достаточно строгой интерпретации. Если, например, задаться вопросом о причинах меньшей активности комплекса IV по сравнению с комплексом III, то напрашивается вывод о меньшей пространственной доступности активной связи в комплексе, содержащем две молекулы ТГФ. Все же это не единственно возможное объяснение различного поведения комплексов III и IV. Допустимо также, что специфичность действия каждого из них обусловлена протеканием реакции роста через стадию образования промежуточного π-комплекса с мономером, способствующую последующему акту внедрения молекулы мономера в состав растущей цепи. Весьма

правдоподобно, что такая стадия, наиболее легко протекающая в случае растущих цепей типа II

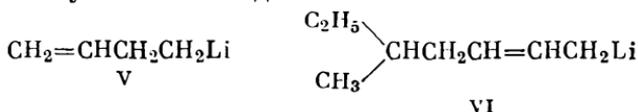


сохраняется и при реакции роста на активных центрах III



но существенно подавляется (или даже исключается) в случае цепей IV.

Представление об образовании промежуточных π -комплексов при полимеризации неполярных мономеров, которое для литиевых инициаторов и неполярных сред является общепринятым, основывается преимущественно на косвенных данных, в частности на зависимости строения полимерной цепи от природы инициатора и реакционной среды (см. стр. 70). Существование внутримолекулярных π -комплексов установлено для литийалкенилов V и VI [17, 18]:



История вопроса об изучении влияния посторонних или дополнительных агентов на процессы анионной полимеризации имеет примерно 20-летнюю давность. Весьма показательны в этом отношении наблюдения, которые сопутствовали разработке синтеза 1,4-*цис*-полиизопрена, т. е. синтетического аналога натурального каучука (см. стр. 70). Тем не менее систематические исследования влияния каталитических количеств электронодоноров различной основности на кинетику полимеризации неполярных мономеров в неполярных средах и на структуру результирующих полимеров развернулись лишь в последние годы. Связь между природой электронодоноров (ЭД), их концентрацией и вызываемыми ими кинетическими эффектами хорошо иллюстрируют данные Згонника, Николаева и других, относящиеся к полимеризации бутадиена (табл. II-5, рис. II-3, а).

ТАБЛИЦА II-5

Относительная суммарная константа скорости полимеризации k

в системах бутадиен — бутиллитий — электронодонор

Температура 20 °C; растворитель — гексан; концентрация бутиллития 0,01, бутадиена 1,5 моль/л.

ЭД	ЭД/C ₄ H ₆ Li	k	Литература	ЭД	ЭД/C ₄ H ₆ Li	k	Литература
В отсутствие ЭД	—	1	19	<i>мезо</i> -2,3-Диметоксибутан	0,5	20	19
					2,0	85	19
Диэтиловый эфир	0,5	1,5	19	Тетраметилэтилендиамин	8,0	160	19
ТГФ	9,0	3,0	19		2,0	145	21
	2,0	2,5	20				

Результаты параллельных наблюдений за строением полибутадиена в условиях, отвечающих данным рис. II-3, а, приведены на рис. II-3, б; подробнее мы остановимся на этом далее (см. стр. 70).

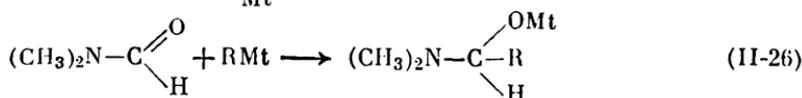
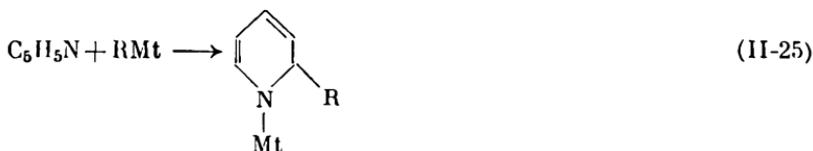
Сопоставим теперь некоторые данные табл. II-4 и II-5. Легко увидеть несоответствие между относительной активностью различных ЭД как комплексообразующих агентов и вызываемыми ими кинетическими эффектами: значения k возрастают в сопоставляемых системах несравненно сильнее, чем доля соответствующего связанного ЭД. Следовательно, наблюдаемые различия обусловлены главным образом зависимостью характера изменения исходного металлорганического агента при комплексообразовании от природы ЭД. По-видимому, каталитические количества относительно слабых оснований Льюиса (R_2O , ТГФ), воздействуя на состояние активной связи $C-Mt$, лишь в ограниченной степени влияют на диссоциацию ассоциированных форм металлорганических соединений. Для ЭД высокой основности (тетраметилэтилендиамин и др.) необходимо учитывать возможность более существенного возмущения указанной активной связи, резкого понижения акцепторных свойств противоиона и, вследствие этого, значительного — вплоть до полного — превращения исходного соединения $(RMt)_n$ в мономерную форму $RMt \cdot D$. С этой точки зрения основной причиной, обуславливающей особенно сильное влияние определенных ЭД на кинетику полимеризации, может оказаться существенное возрастание числа действующих активных центров. Точное определение относительного вклада каждого из отмеченных факторов в суммарный результат пока не представляется возможным.

Полимеризация в полярных средах

Отсутствие универсальной характеристики полярности среды приводит к необходимости оценивать это суммарное свойство по нескольким параметрам, к которым относятся диэлектрическая проницаемость ϵ , дипольный момент μ , сольватирующая активность. Первые два из них являются индивидуальными свойствами вещества, причем ϵ существенно зависит от температуры, а μ — от конформации рассматриваемого агента. Сольватирующая активность является относительной величиной, зависящей от обоих компонентов системы — сольватирующего и сольватируемого. Этот показатель, особенно важный для предмета настоящего обсуждения, труднее всего поддается количественной оценке и не находится в простой связи с величинами ϵ и μ . Данное затруднение отнюдь не обусловлено отсутствием подхода к измерению соответствующих эффектов или сложностью экспериментальной методики. Напротив, существует ряд достаточно простых способов для фиксирования и характеристики взаимодействия между указанными компонентами: измерение тепловых эффектов, электропроводности, сдвигов определенных полос в спектрах поглощения, химических сдвигов в спектрах ЯМР. Однако эти методы отличаются достаточно высокой чувствительностью в области образования стехиометрических комплексов,

т. е. в условиях, описанных в предыдущем разделе. Специфика, которая проявляется при использовании полярного агента в качестве растворителя в процессах анионной полимеризации, гораздо труднее приводится в соответствие с независимыми от полимеризации физико-химическими характеристиками. Наиболее полезная в этом отношении величина — константа диссоциации ионных пар на свободные ионы, весьма чувствительная к природе реакционной среды.

Помимо этих характеристик, существенных для любых ионных реакций, в случае анионных инициаторов и растущих цепей типа ионных пар необходимо считаться с возможностью их взаимодействия с растворителями, выходящего за пределы комплексообразования и сольватации. Подобные взаимодействия, примерами которых могут служить реакции металлирования пиридина (II-25) и разрыва связи С—гетероатом в диметилформаиде (II-26), вызывают изменение природы активного центра:



В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением реакционных сред эфирного типа, в которых столь глубокие превращения отсутствуют или не играют существенной роли из-за относительно невысокой скорости подобных реакций¹.

Основные особенности процессов полимеризации неполярных мономеров в полярных средах, отличающие их от реакций, протекающих в присутствии каталитических количеств тех же самых или аналогичных полярных агентов, связаны с появлением в этих условиях свободных карбанионов. Значительно большая реакционная способность последних по сравнению с ионными парами делает заметным их участие в процессах полимеризации даже при невысоких значениях констант диссоциации ионных пар K_d . Факты, которые привели к заключению о наличии определенного вклада реакции роста на свободных ионах в процессах анионной полимеризации, были установлены Шварцем при исследовании системы стирол — нафталиннатрий — ТГФ в начале 60-х годов. Прежде чем к ним обратиться, отметим, что свободноионный механизм полимеризации был сформулирован значительно раньше Хиггинсоном и Вудингом (1952 г.) на примерах процессов, протекающих в среде жидкого аммиака под действием амидов металлов I и II групп. Иницирующим

¹ Известно, например, что бутиллитий реагирует с ТГФ со значительной скоростью при 30 °С, образуя линейный алкоксид (степень превращения за 30 мин 50%). При 0 °С эта реакция в условиях полимеризации не проявляется; с ней успешно конкурирует реакция пивципирования.

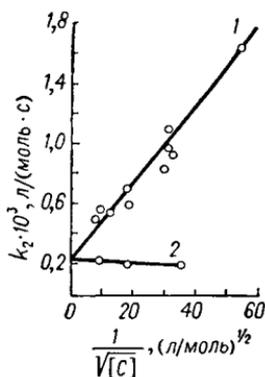
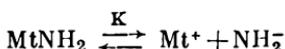


Рис. II-4. Кинетические характеристики системы стирол — нафталиннатрий — ТГФ при 25 °С в отсутствие буферного агента (1) и в присутствии тетрафенилборнатрия (2) [22].

агентом при этом является ион NH_2^- , о чем свидетельствует половинный порядок реакции полимеризации по инициатору. Такой порядок является следствием равновесия



согласно которому концентрация ионов NH_2^- выразится уравнением:

$$[\text{NH}_2^-] = (K[\text{MtNH}_2])^{0.5} \quad (\text{II-27})$$

В системах, изученных Шварцем, был обнаружен концентрационный ход суммарной константы скорости полимеризации по инициатору и исчезновение этого эффекта в присутствии буферного соединения — тетрафенилборнатрия (рис. II-4). В основе схемы, предложенной для интерпретации данного явления и раскрытия физического смысла величин, которые могут быть найдены из рис. II-4, лежит равновесие типа (II-22). В рассматриваемом случае агентами A^* и B^* являются ионные пары $\text{M}_n^-, \text{Na}^+$ и свободные ионы M_n^- . Этому случаю, рассмотренному в общем виде в гл. I, отвечает выражение суммарной константы скорости роста (I-41).

Обращаясь к рис. II-4, видим, что начальная ордината есть константа скорости реакции роста на ионных парах, а тангенс угла наклона экспериментальной кривой — отношение $k_2''/K_d^{0.5}$. Этот подход был применен ко многим системам и привел к получению величин K_d , k_2' и k_2'' для различных растущих цепей в разных экспериментальных условиях. Из закономерностей, которые при этом были установлены, отметим следующие. Величины K_d весьма чувствительны к природе противоиона, концевому звену растущей цепи, растворителя и к температуре. Порядок K_d для изученных случаев¹ укладывается в интервал 10^{-10} — 10^{-7} . Величины k_2' также чувствительны к указанным факторам, но изменение суммарной константы k_2 с изменением реакционных условий в наибольшей степени связано

¹ Величина K_d для тетрафенилборидов щелочных металлов в тех же условиях составляет 10^{-5} — 10^{-4} , что позволяет использовать их в качестве буферных агентов по отношению к ионным парам растущих цепей (см. стр. 14).

ТАБЛИЦА II-6
 Константы скорости реакции роста [в л/(моль · с)]
 в анионных системах

Система	Температура, °C	k'_2	k''_2	Литература
Стирол — нафталиннатрий — ТГФ	25	80	$6,5 \cdot 10^4$	23
	25	130	$13 \cdot 10^4$	24
Стирол — нафталинлитий — ТГФ	25	160	—	22
Стирол — нафталинцезий — ТГФ	25	22	—	22
Изопрен — бутиллитий — ТГФ	30	0,2	$2,8 \cdot 10^3$	25
α -Метилстирол — натрий — ТГФ	-59	0,42	9	26
α -Метилстирол — калий — ТГФ	-59	0,012	7	26

с изменением K_d , т. е. относительной концентрации свободных ионов. Последнее обстоятельство обусловлено значительным различием в величинах k''_2 и k'_2 , отношение которых составляет 10^2 — 10^3 . Типичные примеры этих констант приведены в табл. II-6; величины K_d см. в гл. I (табл. I-2).

Использование описанного подхода к определению частных констант реакции роста в системах с сосуществующими активными центрами типа ионных пар и свободных ионов наталкивается на ряд затруднений. Во-первых, величины K_d чрезвычайно малы и нахождение их из данных по электропроводности сопряжено с большими погрешностями. Во-вторых, для ионных пар возможны различные формы существования (контактные и разделенные пары), значительно различающиеся по реакционной способности; определение их относительных концентраций, в принципе достижимое (см. стр. 15), является нелегкой экспериментальной задачей. В-третьих, скорость полимеризации в наиболее типичных из рассматриваемых систем чрезвычайно высока и получение корректных кинетических данных требует специальной тонкой методики (см. стр. 41). Эти причины объясняют заметные, а иногда довольно существенные расхождения между величинами k''_2 , полученными для одних и тех же систем различными авторами. Более точному определению поддаются константы k'_2 . Исключение диссоциации ионных пар (применение буферных агентов или слабосольватирующих растворителей) и перехода контактных пар в разделенные достигается путем подбора условий проведения полимеризации (природа реагентов, температура). Эти замечания имеют целью подчеркнуть вероятность дальнейшего уточнения по крайней мере некоторых из установленных к настоящему времени величин, порядок которых, по-видимому, в основном сохранится.

Интересным приложением метода, разработанного для изучения кинетики быстрых процессов анионной полимеризации, является измерение на его основе констант скорости реакций «перекрестного» роста k_{12} , т. е. присоединения различных мономеров к определенной растущей цепи:

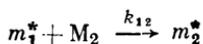
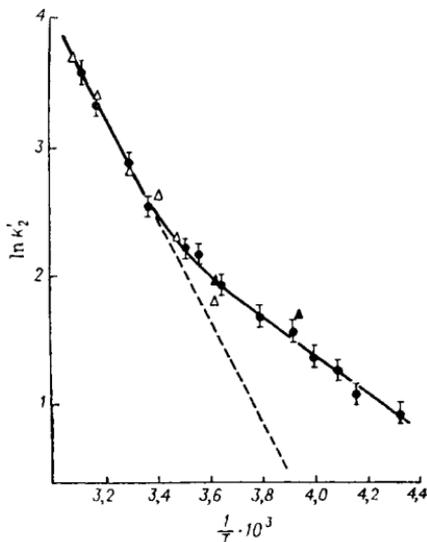
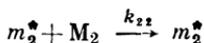


Рис. 11-5. Кривые Аррениуса для системы стирол — нафталиннатрий — тетрагидропиран по данным разных авторов (цитировано по [27]).



Величины k_{12} служат наиболее объективной характеристикой реакционной способности мономеров по отношению к эталонному активному центру и имеют преимущество перед часто используемыми для той же цели «обратными» константами сополимеризации $1/r_1$. Конечно, если для исследуемой системы известны как величины r_1 , так и константа роста гомополимеризации k_{11} , то значение k_{12} получить просто¹. Что же касается рассматриваемых случаев, то для них возможно непосредственное определение величин k_{12} . Для этого надо исследовать кинетику расхождения мономера M_2 , введенного в раствор «посева» живых цепей m_1^* при таком отношении концентраций этих реагентов, которое позволит пренебречь реакцией



Полученные таким образом величины k_{12} для полистирольных растущих цепей и различных мономеров M_2 приведены ниже (температура 25 °С, растворитель ТГФ) [22]:

	k_{12} , л/(моль·с)
α-Метилстирол	27
n-Метилстирол	180
α-Фенилстирол	2 400
2-Винилпиридин	50 000

Это суммарные величины, отвечающие значениям k_2 [см. уравнение (I-41)].

¹ При описании процессов сополимеризации мономеров M_1 и M_2 частные константы реакций роста соответствующих активных центров m_1^* и m_2^* обозначают двойными индексами, первый из которых относится к растущей цепи, а второй — к мономеру (подробнее см. стр. 92).

Перейдем к вопросу о типе ионных пар и о значении изменения их природы для кинетики анионной полимеризации. Как отмечалось в гл. I, для контактных ионных пар R^-, Mt^+ в полярных средах возможен эффект внедрения молекулы растворителя в межионную сферу с образованием разделенной ионной пары $R^- \cdots Mt^+$ без существенного нарушения электростатического взаимодействия между ионом R^- и противоионом. Для данного агента R^-Mt^+ и определенной реакционной среды положение равновесия



заметно зависит от температуры.

В согласии с этим выводом, полученным на основании спектроскопического и электрохимического исследования модельных соединений и растущих цепей, находятся кинетические данные по полимеризации в системах, в которых равновесие (II-28) имеет существенное значение. Один из примеров — процесс полимеризации стирола в тетрагидропиране под действием натрийнафталинового комплекса в присутствии буферного агента, исключающего диссоциацию ионных пар. Для этого случая установлен нелинейный ход кривой Аррениуса, ветвям которой (рис. II-5) отвечает заметно различающиеся значения энергии активации реакции роста (2 ккал/моль в области более высокой и 7 ккал/моль в области более низкой температуры). Нет сомнения, что причина этого обусловлена специфичностью действия каждого из компонентов равновесной системы (II-28), относительные концентрации которых чувствительны к температуре.

К сожалению, цитированные результаты, так же как и аналогичные данные, относящиеся к другим конкретным случаям, не могут быть интерпретированы более строго; изменение температуры системы затрагивает не только константу равновесия (II-28), но и величину e . Поэтому более показательны характеристики, полученные для

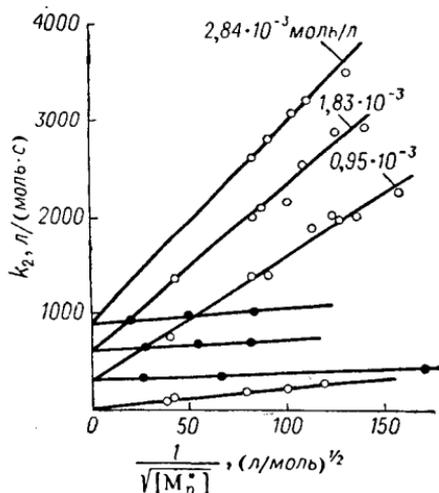
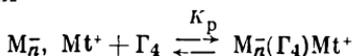


Рис. II-6. Полимеризация в системе стирол — полистирилнатрий — тетрагидропиран — тетраглим в отсутствие (o) и в присутствии (●) тетрафенилборнатрия при 25 °С и различной концентрации тетраглима [28].

систем, в которых разделение ионных пар обусловлено не изменением температуры, а присутствием независимого полярного агента в невысокой по отношению к полярному растворителю концентрации. Если основность используемого агента существенно превышает основность растворителя, то переход контактных ионных пар в разделенные окажется возможным в условиях, при которых аналогичное разделение растворителем отсутствует или имеет малое значение. К таким агентам относится, в частности, тетраглим $\text{CH}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2]_4\text{OCH}_3(\Gamma_4)$, который оказывает ускоряющее действие на различные процессы анионной полимеризации. Интерпретация этого эффекта применительно к полимеризации стирола в тетрагидропиране, предложенная Шварцем, основана на допущении равновесия



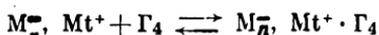
Влияние концентрации Γ_4 на этот процесс в отсутствие и в присутствии буферного соединения показано на рис. II-6. Изменение наклона кривых в серии опытов без буфера можно приписать более высокому значению K_d для разделенных ионных пар по сравнению с соответствующей величиной для контактных пар. Возрастание начальной ординаты с концентрацией Γ_4 согласуется с представлением об увеличении концентрации разделенных пар, если принять, что свойственная им константа скорости роста $k_{2,p}$ существенно превышает константу, относящуюся к контактным парам $k_{2,k}$. В соответствии с этим суммарную константу роста при исключении диссоциации ионных пар (опыты в присутствии буфера) можно выразить через уравнение:

$$k_2 = k_{2,k} + k_{2,p} K_p [\Gamma_4]$$

Использование последнего уравнения позволило рассчитать для некоторых случаев значения $k_{2,p}$ и показать, что они существенно превышают величины $k_{2,k}$. Ниже приведены примеры, относящиеся к полимеризации стирола при 25 °С (противоион натрий) [28]:

Реакционная среда	Разделяющий агент	$k_{2,p}$, л/(моль·с)
Тetraгидропиран	Тетраглим	3 900
Тetraгидрофуран	Диметоксизетан	20 000

Значительные кинетические эффекты наблюдаются в присутствии малых количеств оснований Льюиса и при полимеризации в неполярных средах (см. стр. 54). Это приводит к необходимости оценить, с одной стороны, вероятность образования разделенных ионных пар и в тех случаях, а с другой — возможность объяснения фактов, интерпретированных с помощью схемы (II-28) без привлечения представлений, лежащих в ее основе. Имеется в виду допущение равновесия типа (II-18):



где M_n^- , $Mt^+ \cdot \Gamma_4$ — контактная ионная пара с противоионом, координационно связанным с тетраглимом.

Молекулярные веса и молекулярно-весовые распределения полимеров

В процессах анионной полимеризации неполярных мономеров могут быть созданы условия, исключающие реакции ограничения роста цепей. При соблюдении таких условий среднечисленная степень полимеризации выразится через отношение израсходованного количества мономера к концентрации инициатора:

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]} \quad (\text{II-29})$$

В случае использования иницирующих систем, которые приводят к образованию растущих цепей дианионного типа [см. уравнение (II-7)], выражение (II-29) примет вид:

$$\bar{P}_n = 2 \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]} \quad (\text{II-30})$$

Таким образом, предел величины \bar{P}_n формально задается отношением $[M]_0/[C]$, а ее значение в данный момент времени определяется конверсией мономера. Возрастание молекулярного веса полимера с конверсией, имеющее линейный характер при условии $k_1 \gg k_2$, является специфической чертой безобрывных процессов полимеризации. При сопоставлении с такими процессами, как радикальная полимеризация, когда $k_1 \ll k_2 [M]$, эта специфичность становится особенно очевидной. Низкой конверсии мономера в процессах, инициированных свободными радикалами, может отвечать образование полимеров с весьма высоким молекулярным весом. Это обусловлено чрезвычайно малой действующей концентрацией свободных радикалов и, следовательно, высоким отношением мономер/активный центр. Поэтому даже большие значения констант реакции обрыва k_3 , свойственные радикальной полимеризации, не способны воспрепятствовать достижению существенных величин \bar{P}_n .

Для наглядности привлечем обычные для радикальной полимеризации величины k_2 и k_3 [10^2 и 10^7 л/(моль·с) соответственно] и выберем для сравнения анионные процессы, характеризующиеся величинами k_2 того же порядка. Один из примеров — полимеризация стирола в ТГФ под действием натрийнафталинового комплекса. При концентрации мономера 1 и инициатора 10^{-3} моль/л для скорости элементарных актов получим следующие значения¹:

	Реакция роста	Реакция обрыва
Радикальная полимеризация	$k_2 [M \cdot][M] = 10^2 \cdot 10^{-8} = 10^{-6}$ моль/(л·с)	$k_3 [M \cdot]^2 = 10^7 \cdot 10^{-16} = 10^{-9}$ моль/(л·с)
Анионная полимеризация . . .	$k_2 [M^*][M] = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1}$ моль/(л·с)	

¹ Обычным для радикальной полимеризации экспериментальным условиям (концентрация инициатора 10^{-4} – 10^{-3} , k_1 порядка 10^{-5} с⁻¹) отвечает концентрация свободных радикалов 10^{-8} моль/л. В безобрывных анионных процессах концентрация активных центров по порядку совпадает с концентрацией инициатора.

Степень полимеризации в радикальных процессах (без учета реакций передачи цепи) выразится через не зависящую от конверсии мономера величину:

$$\bar{P}_n = \frac{k_2[M \cdot][M]}{k_3[M \cdot]^2} = 10^3$$

Для выбранного анионного процесса, в соответствии с формулой (II-30), получим предельное значение степени полимеризации:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{10^{-3}} = 2 \cdot 10^3$$

Ясно, что при степени превращения мономера равной нескольким процентам величина \bar{P}_n в последнем случае окажется на 2 порядка меньшей.

Помимо общего для любых процессов полимеризации способа регулирования величины \bar{P}_n (подбора необходимых концентраций $[M]$ и $[C]$), в анионных системах возможен и другой путь, а именно последовательное дозирование новых порций мономера в реакционную смесь после завершения полимеризации. Этот метод, основанный на существовании в системе «живых» макромолекул, используется также и для синтеза сополимеров с длинными чередующимися последовательностями звеньев различной природы, т. е. блоксополимеров (см. стр. 96).

В анионных процессах понятия предельной и полной конверсии не всегда совпадают. Это обусловлено обратимыми превращениями в системах «живой» полимер — мономер:



Положение равновесия (II-31) для данной температуры зависит от природы растущих цепей, что находит свое выражение в величинах равновесной концентрации мономера $[M]_p$, характеризующих практически достижимый предел конверсии в данных условиях. Особенно велико значение $[M]_p$ для α -метилстирола. При комнатной температуре оно составляет 0,7 моль/л. Следовательно, получение полимера в реакционной смеси, содержащей α -метилстирол в такой (или меньшей) концентрации, возможно лишь при понижении температуры. Естественно, что $[M]_p$, как термодинамическая величина, является характеристикой, не зависящей от способа синтеза «живой» цепи (т. е. от типа инициатора и др.). Связь этой величины с другими параметрами формулирует уравнение Айвина и Дейнтона:

$$\ln [M]_p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{II-32})$$

где ΔH — энтальпия полимеризации; ΔS^0 — изменение энтропии для $[M]_p = 1$ моль/л.

Равновесие (II-31) имеет интересное следствие для процессов, в которых отношение констант элементарных актов отвечает неравенству $k_1 \ll k_2$, способному обусловить значительную полидисперсность полимеров к моменту достижения предельной конверсии.

В этих условиях равновесие (II-31) обеспечит постепенное выравнивание степени полимеризации индивидуальных макромолекул после завершения полимеризации как суммарного процесса, т. е. изменение средневесовой величины \bar{P}_w при сохранении величины \bar{P}_n постоянной.

Условие $k_1 \ll k_2$ является одной из причин образования полидисперсных полимеров в анионных системах рассматриваемого типа. Этот случай специально рассмотрен в гл. I (см. стр. 38).

Обратное соотношение между теми же константами, так же как и исключение стадии иницирования методом «посева», создает оптимальные условия для образования полимеров с узким МВР, т. е. с отношением M_w/M_n , максимально приближающимся к единице. Второй причиной отклонения МВР полимеров от монодисперсности может оказаться параллельное протекание реакции роста на различных активных центрах. Характер МВР полимеров в таких системах зависит главным образом от относительных вкладов реакции роста на каждом из типов активных центров и от частоты переходов, отвечающих равновесиям общего вида (II-22)¹. При большом различии в активности сосуществующих агентов A^* и B^* и отсутствии взаимных переходов параллельные реакции роста будут протекать независимо и приводить к образованию смеси двух монодисперсных полимеров. Для их молекулярных весов окажутся действительными простые формулы:

$$\bar{M}_a = k_a m t \quad \bar{M}_b = k_b m t$$

где k_a и k_b — соответствующие константы роста; m — молекулярный вес мономера.

При наличии обратимых переходов получится полимер со средним молекулярным весом:

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}_a + K\bar{M}_b}{1 + K} = \frac{m(k_a + Kk_b)}{1 + K}$$

где K — константа равновесия (II-22).

Достаточно частые переходы могут обеспечить узкое МВР. Напротив, в случае редких переходов, совершающихся лишь несколько раз на протяжении периода полимеризации, МВР расширится и заполнит весь интервал между значениями \bar{M}_a и \bar{M}_b .

!Этому случаю отвечает Гауссова функция распределения [29]:

$$W(M) = \text{const} \cdot \exp [-(M - \bar{M})^2 / 2\xi^2]$$

ширина |которой

$$\xi^2 = [(M_a - M_b) / (1 + K)]^2 / n$$

определяется средним числом n моментов пребывания активного центра в каждой из форм и величиной K .

¹ Конечно, и для таких систем существенно отношение между константами k_1 и k_2 . Мы ограничиваемся здесь случаями, отвечающими условию $k_1 \gg k_2$.

Стереорегулирование при полимеризации неполярных мономеров

Во многих случаях анионной полимеризации изменению кинетики процесса, обусловленному влиянием природы противоиона и среды, сопутствует изменение микроструктуры полимеров. В основе этого явления лежит зависимость стереохимии реакции роста от структуры активного центра, в частности от его геометрии и распределения электронной плотности. Сведения, которыми мы в этом отношении располагаем, все еще нельзя считать исчерпывающими для детального описания механизма стереорегулирования; для количественной оценки относительной роли каждого из действующих факторов имеющаяся информация недостаточна.

Обратимся к данным о зависимости строения полимеров от природы реагентов и экспериментальных условий. Наиболее показательны в этом отношении полимеры диеновых углеводородов.

Одним из первых существенных достижений в области синтеза регулярно построенных полимеров явилось получение полиизопрена с содержанием 1,4-*цис*-звеньев 95—96%. Такой результат обеспечивает полимеризация в углеводородной среде под действием металлического лития или литийалкилов в условиях максимального освобождения реагентов от микропримесей¹. Переход к другим металлам и их алкилпроизводным, а также к другим реакционным средам исключает или значительно снижает степень образования 1,4-*цис*-звеньев при полимеризации изопрена (табл. II-7).

ТАБЛИЦА II-7

Микроструктура полиизопрена, образующегося в неполярных и полярных средах

Инициатор	Растворитель	Содержание звеньев, %				Литература
		1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2	3,4	
Этиллиний	Пентан	94	0	0	6	30
	Диэтиловый эфир	6	29	5	60	30
Бутиллиний	ТГФ	0	0	26	74	6
	Металлический натрий	Циклогексан	29	29	0	42
Этилкалий	ТГФ	0	0	82	18	6
	Пентан	24	39	6	31	31
Металлический рубидий	»	5	47	8	39	31
Изопренилцезий	Гептан	0	32	13	55	32
Нафталницезий	ТГФ	0	28	29	43	32
Металлический барий	Гептан	71	0	0	29	33
	ТГФ	44	24	11	20	33

¹ При использовании для этой цели металлического лития диспергирование следует проводить при 180 °С в атмосфере аргона или гелия. При проведении такой операции в атмосфере азота образуется нитрид лития, присутствие которого вызывает существенные отклонения от указанного строения полимера.

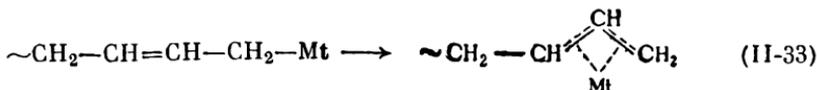
ТАБЛИЦА II-8

Микроструктура полимеров, образующихся в системах
 бутадиен — бутиллитий — электронодонор
 в неполярных средах

ЭД	[ЭД]/[C ₄ H ₆ Li]	Темпера- тура, °C	Содержание звеньев, %			Лите- рату- ра
			1,4-цис	1,4-транс	1,2	
В отсутствие ЭД	—	20	37	53	10	19
Диэтиловый эфир	0,5	20	36	46	18	20
	9,0	20	20	40	40	20
	2,0	20	20	34	46	20
ТГФ	2,0	20	20	34	46	20
	0,5	20	10	10	80	19
	1,0	20	8	10	82	19
2,3-Диметоксибутан (<i>d l</i>)	2,0	20	7	8	85	19
	0,8	30	Раздельно не опре- делялись		78	34
			То же		69	34
Тетраглим	0,6	30	»		38	34
Триэтиламин	30	30	»		80	21
Тетраметилэтиленди- амин	2,0	20	10	10	80	21

Качественно сходным образом ведет себя в анионных системах бутадиен, с тем существенным от изопрена отличием, что литиевые инициаторы не способны в данном случае обеспечить столь высокую степень регулярности построения цепи. Особенно интересны полученные на примере полибутадиена результаты, показывающие влияние каталитических количеств электронодоноров на микроструктуру цепи. При высокой основности электронодонора чрезвычайно сильные эффекты в этом отношении достигаются даже при условии $[ЭД] < [C]$ (табл. II-8).

Таким образом, весьма близкие явления могут быть вызваны разными причинами: изменением природы противоиона в неполярной среде, переходом от неполярной среды к полярной при одном и том же противоионе, введением малой порции сильного основания Льюиса при сохранении остальных параметров системы неизменными. Несмотря на такое сходство конечных результатов, интерпретация перечисленных случаев может быть проведена дифференцированно. Прежде всего следует ответить на вопрос о том, на каком из звеньев растущей цепи закрепляется определенная структура. Принципиально возможно закрепление структуры либо на предпоследнем, либо на последнем звене растущей цепи. Первый случай реализуется на агентах типа свободных радикалов или свободных ионов; второй — на агентах $M_n^+ - X^-$, к которым относятся ионные пары. Однако при росте цепи на ионных парах закрепление структуры на последнем звене происходит лишь при условии локализации противоиона у концевого атома активной макромолекулы. При полимеризации диеновых углеводородов это условие может нарушаться из-за перехода концевых алкенильных групп в π -аллильные, например:



VII

VIII

Поэтому при сопоставлении различных систем достаточно определенные выводы о пространственной специфике индивидуального акта роста в каждом из рассматриваемых случаев не могут быть сделаны без сведений о состоянии растущих цепей. Выяснение данного вопроса, возможное с помощью спектроскопических методов исследования растворов, содержащих «живые» цепи, позволяет сделать полезные заключения. Известно, например [35], что растущим полибутадиенильным цепям с литиевым противоионом свойственна структура VII в углеводородной среде и структура VIII в среде ТГФ. Поэтому различия, наблюдаемые в строении полимеров, полученных в тех и других условиях, можно объяснять, исходя именно из этого факта. С другой стороны, изменение структуры полибутадиена отмечается и при содержании ТГФ в углеводородной среде в концентрации, эквивалентной концентрации активных центров. При таком отношении концентраций этих агентов концевые звенья растущих цепей претерпевают сравнительно небольшое изменение, о чем позволяют судить данные ИК-спектроскопии [13]. Так, концевым звеньям цепей VII и VIII отвечают полосы поглощения 1600 и 1525 см^{-1} соответственно¹. В системе полибутадиениллитий — ТГФ (1 : 1) — углеводородный растворитель отмечается смещение полосы поглощения 1600 см^{-1} в область 1580 см^{-1} , т. е. несравненно меньшее возмущение, чем отвечающее переходу (II-33). Следовательно, в основе влияния на строение полимеров малых количеств ЭД (во всяком случае, отличающихся умеренной активностью²) могут лежать особые причины. К таким процессам вполне применимо представление, согласно которому влияние электронодонаора на строение полимерной цепи обусловлено подавлением или исключением стадии комплексообразования мономера с противоионом как акта, предшествующего присоединению очередного мономерного звена к растущей цепи [см. уравнения (II-23) и (II-24)].

В применении к полимеризации диеновых углеводородов уравнение (II-23) можно заменить следующим:

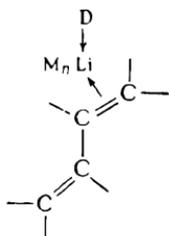


В нем стадия комплексообразования мономера с противоионом может рассматриваться как ориентирующий акт, определяющий строение звена в последующем акте внедрения мономера в цепь.

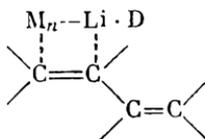
¹ Отнесение последней полосы основано на данных, полученных для аллиллита в эфирных средах, в том числе в ТГФ [36].

² Для сильных оснований Льюиса, вызывающих существенные структурные изменения полимеров уже при отношении $[\text{ЭД}]/[\text{M}]$ порядка 1, не исключены переходы (II-33) и в таких условиях: этот вопрос пока не изучен.

В системах с электронодонором, присутствующим в стехиометрическом количестве по отношению к активным центрам, вероятными промежуточными образованиями являются:



IX



X

Конечно, возникновение промежуточных комплексов диполь-дипольного характера X допустимо и в случае ионных пар общего вида M_n, Mt , если противоион не обладает достаточными акцепторными свойствами для образования π -комплексов с мономером. В частности, это относится к высшим щелочным металлам. С другой стороны, и для таких систем, в которых π -комплексы возможны [уравнение (II-34) и структура IX], вполне вероятен спонтанный (или индуцированный очередной молекулой мономера) переход в диполь-дипольный комплекс.

Обращаясь к вопросу о выборе между принципиально возможными структурами (например, IX и X), приходится констатировать отсутствие экспериментальных данных, необходимых для полностью обоснованных заключений по этому поводу. Затруднение состоит не только в том, что обязательные для этой цели физико-химические характеристики пока не получены. Серьезным осложняющим обстоятельством часто оказывается непригодность существующих методов исследования для их получения. Это относится уже к установлению самого факта образования малопрочных π - и диполь-дипольных комплексов в процессах анионной полимеризации, в которых неизбежны быстрые реакции типа (II-34). Тем труднее сделать выбор между альтернативными структурами, допустимыми в том или ином случае. В связи с этим важное значение могут приобрести теоретические расчеты энергии систем, достаточно хорошо моделирующих сопоставляемые агенты. Напомним, что упрощения, неизбежные при отборе моделей и при выполнении таких расчетов, в наибольшей мере затрагивают абсолютные расчетные величины (см. стр. 18). Поэтому такую характеристику, как разность $E_{IX} - E_X$, где E_{IX} и E_X — энергия комплексов IX и X, можно считать заслуживающей внимания. Сведения подобного рода, которые могут быть получены квантовохимическими методами, пока отсутствуют.

Для детализации механизма стереорегулирования существенный интерес представляет зависимость микроструктуры полибутадиена и полиизопрена, образующихся в углеводородной среде под действием литийорганических соединений, от концентрации инициатора; в обоих случаях максимальное содержание 1,4-*цис*-звеньев в полимерах обеспечивается при минимальной исходной концентрации

литийорганического агента. В качестве примера приведем предельные величины из опубликованных в работе Геберта и др. [37] (в скобках указана концентрация инициатора в моль/л):

Содержание 1,4-цис-звеньев

Полибутадиен	30 (73,1 · 10 ⁻³); 70 (0,054 · 10 ⁻³)
Полиизопрен	74 (61,2 · 10 ⁻³); 97 (0,008 · 10 ⁻³)

В цитированной работе это явление приписано учащению обменов типа (II-11) с повышением концентрации растущих цепей, причем принимается, что образующиеся при ассоциации мономерных форм неактивные димеры диссоциируют далее на изомеризованные литий-алкенилы. Такому выводу можно противопоставить предположение о различии в стереохимии реакции роста, протекающей на мономерных и ассоциированных формах активных центров [5]. Как уже отмечалось, относительный вклад тех и других форм зависит от концентрации исходного литийорганического агента (см. стр. 51). Подобный подход приводит к вполне вероятному заключению о наибольшей стереоспецифичности мономерных литийорганических соединений.

Суммируя изложенное, сделаем следующие заключения. При реакции роста на ионных парах с локализованной связью C—Mt основным фактором, определяющим конечную структуру полимера, является акцепторная способность противоиона. От нее зависит наличие или отсутствие предориентационных эффектов. Тем не менее даже в оптимальном случае (литиевый противоион в неполярной среде в отсутствие независимых электронодоноров) высокая стереоспецифичность активных центров не является обязательным следствием предориентации. Это показывает сопоставление данных, относящихся к изопрену и бутадиену. Следовательно, конечный результат зависит от стереохимии перехода молекулы мономера из состава π-комплекса в растущую цепь, для которого природа мономера весьма существенна. Отсутствие предориентации (которое может быть обусловлено либо координационной насыщенностью противоиона, либо его низкой акцепторной способностью), так же как и π-аллильное состояние концевой связи C—Mt, приводят к избирательности другого рода, а именно к преимущественному образованию 1,2- или 3,4-звеньев. Эта избирательность не сопровождается, однако, способностью соответствующих активных центров к селективному образованию возможного для таких цепей изо- или синдиотактического построения макромолекул. Синтез стереорегулярных полимеров подобного рода, осуществленный при использовании катализаторов Циглера — Натта (см. гл. V), ни в одном из случаев полимеризации неполярных мономеров в анионных системах зафиксирован не был¹. Последнее относится и к мономерам стирольного

¹ Образование изо- и синдиотактических полимеров при анионном иницировании известно для полярных ненасыщенных мономеров (см. стр. 83).

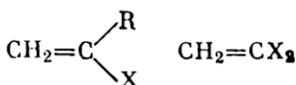
ряда, которые, при некоторой чувствительности к условиям полимеризации, не образуют стереорегулярных полимеров в анионных системах на основе щелочных металлов и их производных.

Как будет показано далее, стадия образования промежуточных π -комплексов противоиона с неполярным мономером существенна не только для строения полимерной цепи. Она имеет значение и в процессах анионной сополимеризации, в которых акты комплексообразования функционально связаны с относительной реакционной способностью активных центров. Это проявляется в составе сополимеров (см. стр. 92).

Полимеризация ненасыщенных полярных мономеров

Понятие полярных мономеров объединяет полимеризующиеся соединения, содержащие функциональные группы или гетероатомы. К их числу относятся ациклические ненасыщенные соединения и гетероциклы; последние рассматриваются в гл. IV.

Основные типы полярных ненасыщенных мономеров иллюстрируют следующие структуры (X — полярный заместитель, R — H или углеводородный радикал):



Поведение таких мономеров по отношению к ионным агентам определяется прежде всего природой заместителя X. В частности, к анионной полимеризации проявляют способность мономеры, в которых группа X выполняет электроноакцепторную функцию, т. е. повышает электрофильность двойной связи. Наиболее важными мономерами подобного рода, имеющими существенное практическое значение, являются соединения $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$ (R — алкил или арил). Их реакционная способность по отношению к анионным агентам значительно превышает активность неполярных ненасыщенных мономеров.

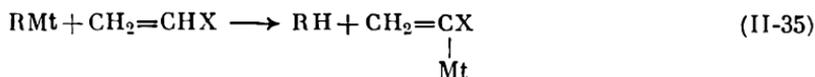
Присутствие заместителя X в молекуле мономера отражается не только на относительной активности двойной связи. Еще одно следствие этой структурной особенности мономера — возможность побочных реакций, способных привести к дезактивации инициатора и растущих цепей. Это обстоятельство всегда следует учитывать при формулировании механизма и кинетических схем соответствующих процессов. Оно, однако, не исключает возможности эффективного синтеза высокомолекулярных полимеров при анионной полимеризации полярных мономеров.

Побочные реакции в системах полярный мономер — металлалкил

Полярный заместитель X обуславливает возможность побочных реакций двойного рода, а именно различных взаимодействий металлалкила, непосредственно затрагивающих группу X, и реакции металлизации за счет H-атома винильной группы в мономерах $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$. Последний тип превращений, возможный и для неполярных мономеров, имеет в данном случае существенно большее значение из-за повышения кислотности указанных H-атомов под действием электроноакцепторных заместителей. К сожалению, количественная характеристика соответствующих влияний для интересующих нас объектов отсутствует. Представление о зависимости таких эффектов от природы полярного заместителя дают константы кислотности pK , полученные для насыщенных полярных соединений в полярных растворителях [38]:

	pK
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CN}$	11,1
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	13,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	15,8
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	23,5
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_5$	21,2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	33,1

О степени протекания реакции металлизации мономеров можно судить по выходу соответствующего углеводорода RH:



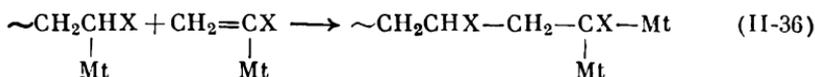
Зависимость эффективности реакции (II-35) от природы реагентов, среды и температуры иллюстрируют примеры, приведенные в табл. II-9.

Весьма интересным является вопрос о дальнейшей судьбе соединений $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Mt})\text{X}$. Понижение реакционной способности карбанионного компонента в таких соединениях по сравнению с исходным металлалкилом, обусловленное сопряжением, иногда используется как основание для отождествления реакции (II-35) с дезактивацией

ТАБЛИЦА II-9
Реакция металлизации ненасыщенных полярных мономеров [39, 40]

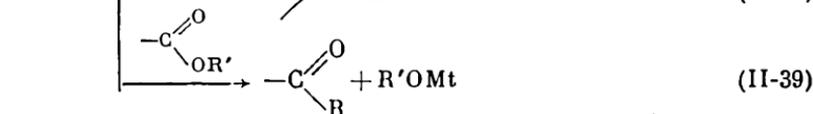
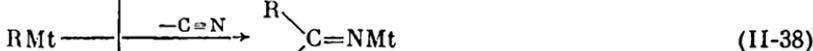
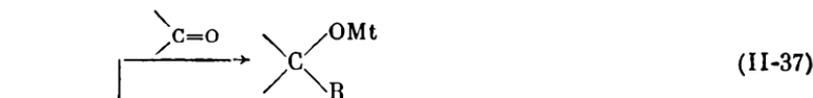
Мономер	Металлалкил	Растворитель	Температура, °C	Выход бутана, %
Акрилонитрил	Бутиллитий	Гексан	30	14
		ТГФ	-70	78
Метилакрилат	Бутилмагнийбромид	Гексан	-30	14
		Диэтиловый эфр	-30	41
Метилвинилкетон	Бутилмагнийбромид	Гексан	20	9
		Гексан	-60	22

инициатора. С другой стороны, металлизированное ненасыщенное соединение можно рассматривать как полимеризующийся мономер, способный к участию в реакции роста:

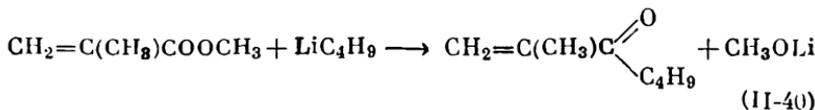


Результатом вполне вероятной, но не доказанной реакции (II-36) должна быть «компенсация» металлизирования, так как вхождение металлизированного мономера в макромолекулу в качестве элементарного звена равнозначно появлению в ней нового активного центра. С помощью обычного способа расчета эффективности инициирования, основанного на оценке числа макромолекул, приходящихся на одну молекулу инициатора, этот факт не может быть обнаружен.

Взаимодействие металлалкилов с полярными мономерами, затрагивающее функциональные группы, протекает с разрывом связей C—гетероатом и представляет собой реакции присоединения или замещения, например:



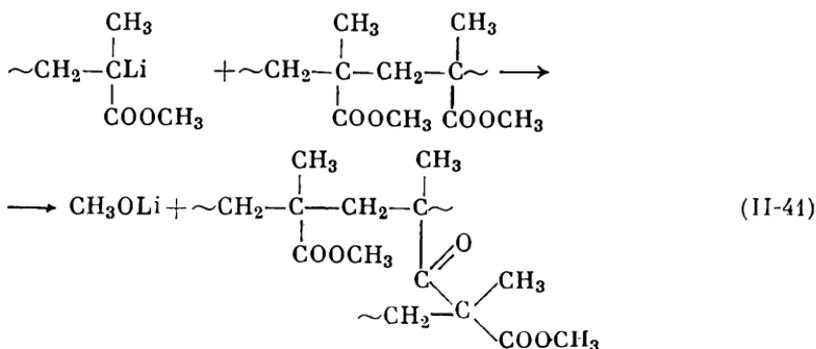
Продукты реакций (II-37)—(II-39) обычно существенно уступают по относительной активности исходному металлорганическому соединению, вплоть до практически полного отсутствия способности к участию в реакции инициирования. К числу последних случаев относится полимеризация метилметакрилата под действием бутиллития, при которой существенная часть инициатора подвергается реакции:



Образующийся при этом метоксид лития не проявляет инициирующей активности по отношению к метилметакрилату в обычных условиях проведения полимеризации. Следовательно, реакция (II-40) равносильна дезактивации инициатора.

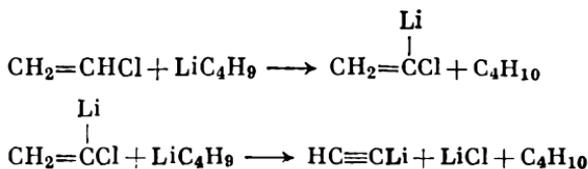
Растущие цепи, образующиеся при анионной полимеризации полярных ненасыщенных мономеров, гораздо менее склонны к побочным реакциям, чем инициаторы, и часто ведут себя подобно

«живым» полимерам. Все же иногда взаимодействиям, аналогичным упомянутым выше, подвергаются и активные центры реакции роста. Например, в системе метилметакрилат — бутиллитий протекает реакция:



Об этом свидетельствует возрастание молекулярного веса полимера после полного исчерпания мономера (Коротков, 1960 г.).

В сравнимой степени протекают побочные реакции инициатора и растущих цепей при анионной полимеризации ненасыщенных хлорсодержащих мономеров (винилхлорида и др.), при которой вследствие этого трудно достичь высокой конверсии и значительных молекулярных весов. В данном случае побочные реакции состоят в образовании хлорида металла по тому или иному механизму и, следовательно, в полной дезактивации соответствующего металлорганического соединения. Для взаимодействия винилхлорида с бутиллитием установлена последовательность актов [41]:



Растущие цепи, образующиеся в этой системе, могут претерпевать непосредственное отщепление хлорида лития:



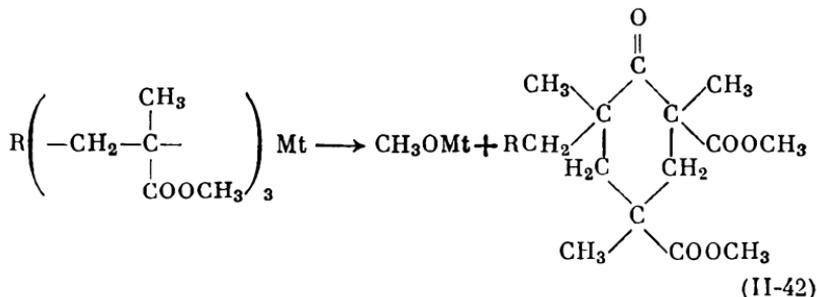
При детализации механизма процессов, сопровождающихся различными побочными для полимеризации актами, необходимо считаться с возможностью образования комплексов с участием продуктов таких реакций. Это весьма важное обстоятельство, так как оно может повлечь за собой изменение реакционной способности металлорганических активных центров. Например, хлорид лития образует с литийалкилами малоактивные прочные комплексы. Заметно меняется относительная активность литийалкилов и под действием алкоксидов лития. Поэтому первичные эффекты, обусловленные побочными реакциями, могут оказаться причиной вторичных явлений; к этому вопросу мы вернемся в следующем разделе.

Полимеризация акриловых и метакриловых мономеров

Из большого числа полярных мономеров, известных своей способностью к анионной полимеризации, рассмотрим подробнее сложные эфиры и нитрилы акрилового и метакрилового рядов как наиболее типичные соединения. Полярным ненасыщенным мономерам, отличающимся особой специфичностью поведения, уделено внимание ниже (см. стр. 87).

Кинетика полимеризации. При всей индивидуальности процессов полимеризации в каждой из конкретных анионных систем можно выделить типичные черты реакций образования макромолекул из полярных мономеров по анионному механизму. Эта задача упрощается, если остановиться на выбранных нами мономере и иметь в виду инициаторы RMt , где Mt — щелочной металл или магний. Тогда эти черты сведутся к следующим.

Успешному протеканию полимеризации способствует ее проведение при низкой температуре ($-50 \div -80^\circ\text{C}$); это обеспечивает образование высокомолекулярных полимеров при большой скорости и глубине процесса. Инициатор расходуется быстро, но в образовании активных центров реакции роста участвует его доля, редко превышающая 0,1 исходного количества. Чаще эффективность иницирования имеет порядок 0,01. Существенная часть инициатора дезактивируется при внутримолекулярной циклизации коротких цепочек, включающих 2—3 мономерных звена, например:



Относительная роль таких реакций быстро падает с удлинением цепи и становится несущественной при достижении степени полимеризации порядка $2 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^2$. Дезактивация может протекать и по другим реакциям (см. стр. 77, 78). Общее выражение для скорости таких процессов:

$$r = \frac{k_1}{k'} k_2 [C]_0^2 [M]^m \quad (\text{II-43})$$

где k' — суммарная константа всех побочных реакций инициатора; n и m — порядки реакций по инициатору и мономеру соответственно.

При условии совпадения порядков реакций иницирования и дезактивации инициатора по реагирующим агентам отношение k_1/k' тождественно эффективности иницирования. При несоблюдении

этого условия, с чем приходится встречаться, эффективность иницирования должна быть выражена как отношение соответствующих этим константам скоростей реакций:

$$F = v_1/v^*$$

Для концентрации активных центров в обоих случаях действительно уравнение:

$$[M^*] = F [C]_0$$

Если дезактивация растущих цепей имеет заметное значение, что наблюдается при повышении температуры и иногда при большой глубине полимеризации, то предыдущее выражение примет вид:

$$[M^*] = F [C]_0 \exp(-k_3 t) \quad (II-44)$$

где k_3 — константа скорости реакций мономолекулярного обрыва.

Допущение мономолекулярного механизма обрыва вполне оправдано, так как большинство бимолекулярных реакций дезактивации имеет первый порядок по растущим цепям [см., например, уравнение (II-41)]. Это позволяет их рассматривать как псевдомономолекулярные из-за большого избытка второго реагента по отношению к активным центрам¹.

Комбинируя уравнения (II-43) и (II-44), получим выражение

$$v = \frac{k_1}{k'} k_2 [M]^m [C]_0^2 \exp(-k_3 t) \quad (II-45)$$

справедливое в случае быстрого установления концентрации $[M^*]_0$, т. е. при достаточно большой скорости реакций с константами k_1 и k' .

При более общем формулировании механизма рассматриваемых процессов следует учитывать акты комплексообразования инициатора и активных центров с мономером. Обратимость этих актов, которые можно для общего случая записать, по Короткову, в виде схем



приводит к необходимости принимать во внимание константы равновесий K_1 и K_2 . Во избежание дополнительных осложнений сохраним прежнее условие совпадения порядков реакций иницирования и дезактивации инициатора. Тогда скоростям этих реакций будут отвечать константы $K_1 k_1$ и $K_1 k'$, но их отношение снова выразится через k_1/k' . Аналогичным образом из схемы (II-47) следует, что

¹ Применительно к реакции (II-41) это условие также соблюдается, так как расчет следует вести на звено атакующей макромолекулы, а не на всю полимерную цепь.

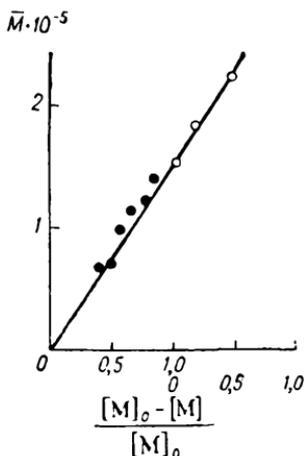


Рис. II-7. Изменение молекулярного веса полиметилметакрилата с конверсией (растворитель толуол; температура -60°C) [40]:
 ● — полимеризация под действием комплекса $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; ○ — полимеризация при введении второй порции мономера

Присутствие стехиометрических по отношению к инициатору количеств комплексообразующих агентов часто вызывает заметное увеличение скорости полимеризации, обусловленное прежде всего образованием комплексов $\text{RMt} \cdot \text{D}$ и $\text{M}_n\text{Mt} \cdot \text{D}$. Это явление, рассмотренное уже на примерах полимеризации неполярных мономеров, имеет в данном случае ту особенность, что полярные мономеры способны успешно конкурировать с независимыми электронодонорами, если основность последних недостаточно велика. Роль относительной основности мономера и агента D как фактора, определяющего конечный результат, усугубляется частым для таких систем условием $[\text{M}] \gg [\text{D}]$. Поэтому неудивительно, что ТГФ, который уже при отношении к бутиллитию 1 : 1 заметно влияет на полимеризацию бутадиена (см. стр. 58), не оказывает подобного действия на полимеризацию акрилонитрила при том же отношении реагентов. Для этого мономера существенное активирование процесса достигается при использовании в качестве агентов D таких сильных оснований Льюиса, как диметилформаид и диметилсульфоксид, что установлено на примере магнийорганических инициаторов [48].

Возвращаясь к уравнению (II-45), заметим, что порядки реакций n и m могут меняться при полимеризации определенного мономера при переходе от одного инициатора к другому даже в одной и той же реакционной среде (табл. II-11).

Совпадение порядков реакции в различных системах еще не есть достаточное основание для вывода об идентичности соответствующих кинетических схем. Если, например, второй порядок по инициатору трудно объяснить чем-нибудь иным, кроме бимолекулярного механизма генерирования начальных активных центров относительно инициатора, то второй порядок по мономеру может быть обусловлен разными причинами. В частности, такой порядок возможен даже в системах, в которых реакция роста имеет нулевой порядок по мономеру. Именно к этому типу относится полимеризация акрилонитрила в толуоле под действием бутилмагнийхлорида (см. табл. II-11), что следует из независимости молекулярного веса

ТАБЛИЦА II-11

Кинетические порядки
в процессах анионной полимеризации полярных мономеров
в толуоле

Мономер	Инициатор	Порядок реакции		Литера- тура
		по М	по С	
Метилметакрилат	LiC_4H_9	1,5	0,5	42
	$\text{LiC}_4\text{H}_9 - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2	2	42
Акрилонитрил	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Mg}_2\text{I}$	1	1	49
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$	2	1	43
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Mg}_2\text{I}$	1	1	50

полимеров, образующихся при равной продолжительности опытов в области низкой конверсии (3—5%), от концентрации мономера (рис. II-9). Повышенный порядок по мономеру в рассматриваемом случае функционально связан только с отношением скоростей реакций иницирования и дезактивации инициатора.

Результаты, приведенные на рис. II-9, непосредственно указывают на протекание роста через стадию комплексообразования [уравнение (II-48)] при условии $k_k \gg k_b$. Заметим, что эта стадия может быть обнаружена таким путем лишь при данном условии. При обратном отношении, т. е. $k_k \ll k_b$, образование комплекса $\text{M}_n^* \cdot \text{M}$ окажется кинетически неопределимым. С таким случаем мы встречаемся при полимеризации акрилонитрила в углеводородной среде под действием бутиллития. Проведение экспериментов, аналогичных отмеченным выше (см. рис. II-9), указывает на существование близкой к линейной зависимости молекулярного веса полиакрилонитрила от концентрации мономера, если в качестве инициатора используется бутиллитий (рис. II-10). Хорошо известная склонность литийорганических соединений к образованию комплексов с электронодонорами не позволяет объяснять данные рис. II-10 отсутствием стадии (II-48а); по-видимому, в этом случае соблюдается условие $k_k \gg k_b$.

Стереорегулирование при полимеризации полярных мономеров. В предыдущем разделе было обсуждено влияние различных факторов на строение полимеров бутадиена и изопрена с использованием

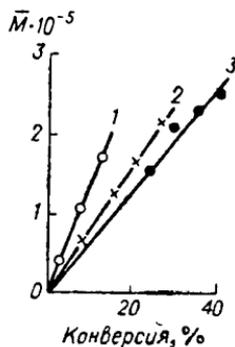


Рис. II-8. Изменение молекулярного веса полиакрилонитрила с конверсией (растворитель толуол; температура —75 °С) [41].

Инициаторы: 1 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$; 2 — $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$; 3 — $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$.

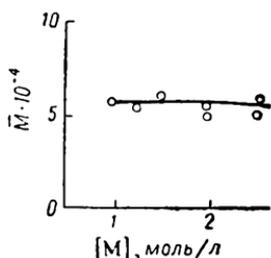


Рис. II-9. Полимеризация в системе акрилонитрил — бутилмагнийхлорид — толуол (концентрация инициатора 0,005 моль/л; температура -75°C ; продолжительность опытов 3 мин) [41].

в качестве структурного показателя относительного содержания 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*-, 1,2- и 3,4-звеньев. Конечно, точное описание строения этих полимеров требует характеристики участков цепи, отвечающих последовательностям 1,2 и 3,4, для которых возможно синдио- и изотактическое взаимное расположение звеньев. Если первый из этих вопросов (определение содержания звеньев 1,2, 3,4 и 1,4) легко разрешается с помощью ИК-спектроскопии, то для ответа на второй пригодны только ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и рентгеноструктурный анализ. Рентгенографические данные могут привести к количественному выводу лишь применительно к полностью однотипно построенным, т. е. стереорегулярным полимерам, например к 1,2-полибутадиену с близким к 100%-ному содержанием изотактических последовательностей. ЯМР высокого разрешения отличается более широкими возможностями, но для корректной интерпретации строения полимеров смешанной структуры часто требуются специально синтезированные структурно-чистые эталоны. Кроме того, чувствительность метода ЯМР по отношению к структурным особенностям макромолекул с индивидуальными звеньями

R

типа $-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-$ существенно зависит от природы заместителей R

и X. Полимеры рассмотренных диеновых углеводородов (R — H или CH_3 , X — $\text{CH}_2=\text{CH}$ или $\text{CH}_2=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CH}_3$) являются в этом отношении наименес подходящими объектами.

При исследовании строения полимеров, отвечающих мономерам винильного и винилиденового типа, ЯМР оказывается практически единственным первичным методом. Рентгеноструктурный анализ для полимеров смешанного строения (наиболее обычный случай) позволяет лишь оценить степень кристалличности, а ИК-спектроскопия, иногда чувствительная к микроструктуре полимеров, способна дать характеристики, для количественной интерпретации которых опять-таки необходимы независимые данные, полученные другим методом (чаще всего приходится ориентироваться на данные ЯМР).

Из интересующих нас полимеров доступны для непосредственного изучения методом ЯМР полиакрилаты и полиметакрилаты. Уже в случае полиакрилонитрила применение этого метода требует

ТАБЛИЦА 11-12

Микроструктура полимеров акрилового ряда, образующихся в анионных системах

Мономер	Инициатор	Растворитель	Температура, °С	Содержание последовательностей, %			Литература
				изо	гетеро	синдио	
Метилакрилат	Бутиллитий	Толуол	-78	98	—	2	51
Метилметакрилат	»	»	-60	76	13	11	42
	»	ТГФ	-60	18	32	50	42
	Блфенилнатрий	»	-78	81	11	8	52
	Фенилмагнийбромид	Толуол	-70	81	11	8	53
Акрилонитрил	Бутиллитий	»	-78	50	—	50	51
Метакрилонитрил	»	»	-70	90	—	10	54

либо омыления полиакрилонитрила до полиакриловой кислоты, либо использования дейтерированного мономера $\text{CH}_2=\text{CD}-\text{CN}$. Достаточно высокое разрешение (порядка 100 МГц) позволяет с большой точностью установить не только суммарное содержание последовательностей каждого из возможных типов звеньев в полимере, но и число «сбивок» регулярности, т. е. среднюю длину изо- и синдиотактических блоков. Соответствующая структурная характеристика макромолекулы, называемая гетеротактичностью, весьма важна, так как равному отношению последовательностей типа А и В в полимере могут отвечать сильно различающиеся относительные длины микро(или макро)-блоков A_n и B_m .

Сопоставление строения полимеров акрилового ряда, полученных в различных анионных системах, позволяет увидеть зависимость стереоспецифичности активных центров от природы реагентов, реакционной среды и температуры. В пределах достаточно узкой группы мономеров и инициаторов наблюдаются определенные закономерности. Так, в случае акрилатов и метакрилатов литийалкилы при низкой температуре и в условиях минимальной полярности среды приводят к образованию полимеров преимущественно изотактического строения. Необходимо подчеркнуть, что при характеристике полярности реакционной среды в рассматриваемых системах следует учитывать и концентрацию мономера как полярного соединения. О важности этого обстоятельства свидетельствует изменение структуры полимера с концентрацией мономера при проведении полимеризации в углеводородной среде, известное для метилметакрилата.

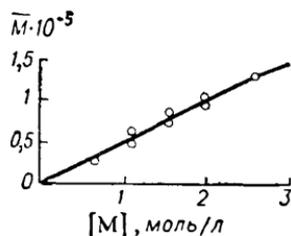
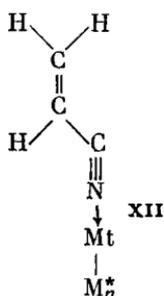
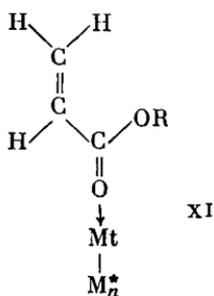


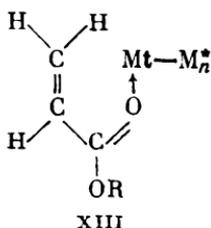
Рис. 11-10. Полимеризация в системе акрилонитрил — бутиллитий — толуол (концентрация инициатора 0,03 моль/л; температура -50°C ; продолжительность опытов 30 с) [49].

Повышение полярности среды (применение полярных растворителей или увеличение концентрации мономера) вызывает большее или меньшее возрастание доли синдиотактических последовательностей. Степень такого эффекта определяется основностью и концентрацией соответствующего агента. С другой стороны, возможность синтеза стереорегулярных полимеров при анионном иницировании из нитрилов такого же ряда обнаружена пока только у метакрилонитрила. Акрилонитрил такой склонности не проявляет (табл. II-12).

Таким образом, между условиями стереорегулирования при полимеризации неполярных и полярных мономеров можно провести определенные параллели, из которых мы обратим внимание на особую роль способности противоиона растущей цепи к координации с мономером. Своеобразие в этих случаях состоит в типе промежуточных комплексов. В отличие от неполярных мономеров главным направлением донорно-акцепторного взаимодействия здесь естественно считать атаку противоионом полярной группы мономера, а не его двойную связь. В простейшем представлении соответствующим комплексам ионной пары M_n^*Mt с акрилатами и нитрилами можно было бы приписать структуры XI и XII:

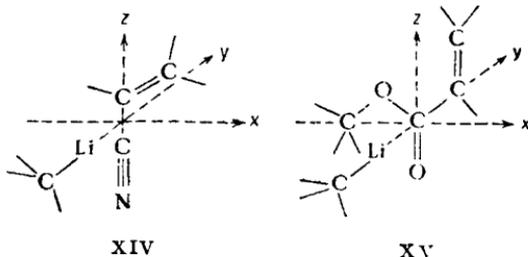


Нетрудно видеть, что при таком строении комплексов внедрение мономера в цепь можно представить себе как мономолекулярный акт только для комплекса XI при условии его перехода из *s-транс*- в *s-цис*-форму, т. е.

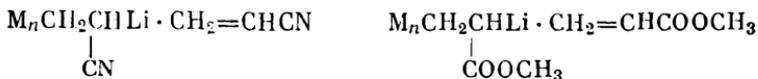


Поэтому полезно привлечь результаты квантовохимических расчетов энергии достаточно близких к комплексам XI—XIII модельных систем, показывающих, что минимуму энергии подобных комплексов отвечает совершенно иное взаимное расположение их компонентов.

Такие структуры приведены ниже для комплексов метиллития с акрилонитрилом (XIV) и метилакрилатом (XV) [55]:



Расчеты выполнены для изолированных молекул без учета сольватационных эффектов. Это обстоятельство, так же как и различие между растущими цепями M_n^*Mt и модельным агентом $LiCH_3$, не позволяет считать геометрию структур XIV и XV точно совпадающей с соответствующими реальными комплексами



Тем не менее очевидна некорректность обычного подхода к ориентации агентов, образующих подобные комплексы, который основан на принципах и следствиях кулоновского взаимодействия. Его неприменимость к системам типа XI и XII, очевидно, обусловлена высокими значениями энергии взаимодействия, перекрывающими кулоновские - в десятки раз¹.

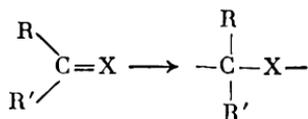
При всей неожиданности результатов, полученных в работе [55], в них можно видеть разрешение трудностей геометрической интерпретации механизма реакции роста, отвечающего уравнению (II-48). Строгая структурная характеристика интересующих нас объектов в настоящее время невозможна. Достаточно, однако, принять, что истинные структуры комплексов ближе к XIV и XV, чем XI и XII. Тогда ориентирующая роль акта с константой k_k [уравнение (II-48)], возможная лишь при плавном переходе $M_n^*Mt \cdot M$ в M_{n+1}^*Mt при минимальных конформационных изменениях геометрии мономера, окажется объяснимой.

Полимеризация мономеров со смешанной функцией

Некоторые из реакций полярных ненасыщенных мономеров с анионными инициаторами, приведенных в начале настоящей главы и охарактеризованных как побочные, становятся в определенных случаях источником образования гетероцепных полимеров,

¹ Такая точка зрения изложена в работе [55], где этот вопрос рассмотрен подробно.

т. е. макромолекул, содержащих гетероатомы X в основной цепи. Многим из таких превращений отвечает упрощенная схема:



Встречаются и другие случаи.

Примеры процессов, в которых осуществляется единственное из возможных направлений полимеризации подобных мономеров, являются единичными. Чаще всего наблюдается образование полимеров смешанной структуры, содержащих карбо- и гетероцепные последовательности в макромолекулах. Эта пока еще мало разработанная область интересна с точки зрения конкурентности реакций активных центров по связям C=C и C=X (или X-H; см. ниже). Сложность установления причин такого эффекта усугубляется тем, что уже в простейшем случае в рассматриваемых системах сосуществуют два типа активных центров (карбанионные C* и «гетероанионные» X*), каждому из которых свойственна индивидуальная избирательность. В этом отношении такие процессы являются своеобразными реакциями синтеза сополимеров на основе одного мономера. По аналогии с процессами сополимеризации это можно сформулировать следующим образом:



Обозначим звенья полимерной цепи, отвечающие активным центрам C* и X*, через m_C и m_X . Тогда скорость их образования опишут уравнения:

$$\frac{d[m_C]}{dt} = k_{11}[M][C^*] + k'_{21}[M][X^*]$$

$$\frac{d[m_X]}{dt} = k_{21}[X^*][M] + k'_{11}[M][C^*]$$

Для относительного содержания этих звеньев в полимере получим:

$$\frac{d[m_C]}{d[m_X]} = \frac{k_{11}[C^*] + k'_{21}[X^*]}{k_{21}[X^*] + k'_{11}[C^*]} \quad (\text{II-51})$$

Если принять условие стационарности, отвечающее схемам (II-49) и (II-50), т. е. (II-52)

$$k'_{21}[C^*] = k'_{11}[X^*] \quad (\text{II-52})$$

и выразить отсюда концентрацию одного из активных центров, например X^* , то, используя уравнения (II-51) и (II-52), можно получить уравнение состава сополимера:

$$\frac{[m_C]}{[m_X]} = \frac{(k_{11}/k'_{11}) + 1}{(k_{21}/k'_{21}) + 1} \quad (\text{II-53})$$

При замене отношений k_{11}/k'_{11} и k_{21}/k'_{21} на r_C и r_X соответственно уравнение (II-53) примет вид:

$$\frac{[m_C]}{[m_X]} = \frac{r_C + 1}{r_X + 1} \quad (\text{II-54})$$

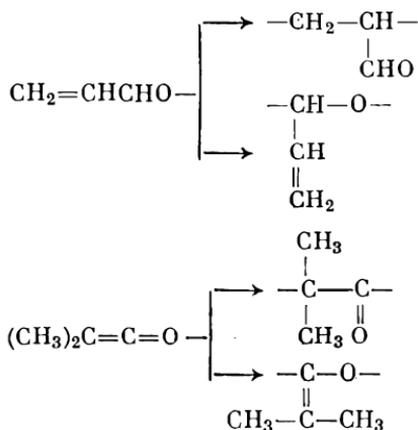
Величины r_C и r_X имеют физический смысл, близкий к тому который присущ константам сополимеризации, но они не могут быть определены экспериментально; для этого нужна концентрационная зависимость состава полимера, которая здесь, конечно, отсутствует. В то же время экспериментальная проверка приложимости уравнения (II-54) к тому или иному процессу полимеризации мономеров со смешанной функцией возможна. Для этого необходимо установить, сохраняется ли отношение m_C/m_X постоянным при изменении конверсии мономера. Только для таких случаев действительно условие стационарности (II-52), а следовательно, и уравнение состава полимера (II-54)¹.

Заметим далее, что каждому типу ионных пар (обозначим их через S^*Mt и X^*Mt) отвечает индивидуальная константа диссоциации (K_d^S и K_d^X). Если исходить из немногих пока данных о величинах K_d для растущих цепей полярных мономеров (см. стр. 14), которые также относятся к типу S^*Mt , то и в рассматриваемых случаях вероятен очень низкий порядок величин K_d^S . С другой стороны, диссоциация ионных пар по связи гетероатом — металл может иметь относительно большее значение. Таким образом, мы приходим к условию $K_d^S < K_d^X$. При достаточном различии между этими величинами и сопоставимой концентрации агентов S^*Mt и X^*Mt второй из них окажется буфером по отношению к первому. С кинетической точки зрения такая ситуация могла бы означать, что основной вклад в реакцию роста дают свободные ионы X^* , если только их реакционная способность существенно превышает активность отвечающих им ионных пар. Следствием этого должно быть образование макромолекул, практически свободных от звеньев m_C . Подобный эффект действительно наблюдается в отдельных системах; не исключено, что это обусловлено изложенными выше причинами.

¹ Аналогичным образом можно подойти и к процессам анионной полимеризации, которых мы касались ранее. С формальной точки зрения к типу полимеризации, описываемому уравнениями (II-49) и (II-50), относится полимеризация диеновых углеводородов, если, например, принять, что центры S^* и X^* символизируют растущие цепи с концевыми звеньями 1,4 и 1,2. Такой подход может быть использован для интерпретации наблюдающегося иногда конверсионного хода микроструктуры неполярных макромолекул, образующихся в анионных системах.

Из довольно большого числа соединений, для которых возможны альтернативные направления реакции роста, упомянем ненасыщенные карбонильные производные и амиды.

Представителями первой группы мономеров являются акролеин, метакролеин и диметилкетен. Альтернативные направления реакции роста в случаях акролеина и диметилкетена показаны ниже:



Довольно общей тенденцией при этом является преимущественное направление реакции по связи C=O с понижением температуры полимеризации. Однако интерпретировать влияние других факторов на структуру полимеров затруднительно. Так, использование цианида натрия в качестве инициатора полимеризации акролеина приводит к почти исключительному образованию гетероцепных макромолекул (данные для -10°C) [56]. Применение для этой цели цианидов других щелочных металлов вызывает образование полимеров смешанной структуры. С другой стороны, строение полиметакролеина, образующегося под действием различных анионных инициаторов, не обнаруживает зависимости от природы противоиона. Оптимальным в любом случае оказывается примерно равное содержание звеньев обоих возможных типов. Такие результаты получены при низкотемпературной полимеризации метакролеина под действием инициаторов с литиевым, натриевым и калиевым противоионами [57].

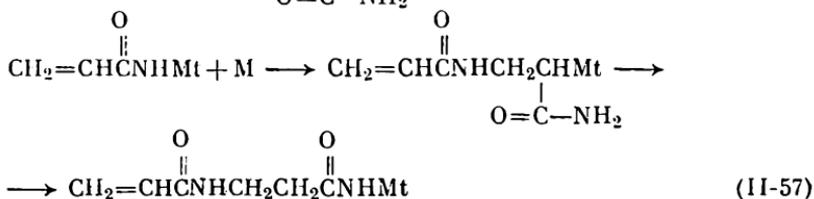
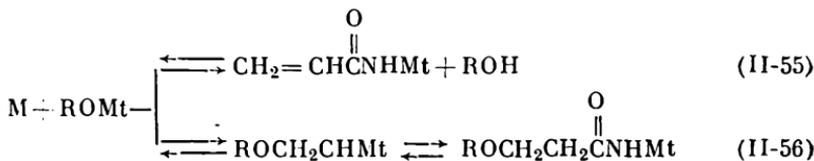
Особым своеобразием отличается анионная полимеризация ненасыщенных амидов. Звеньям простейшего из них отвечает неожиданная структура $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{—}$. Реакции образования макро-



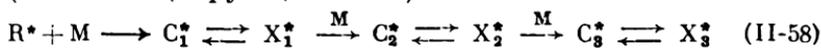
молекул такого рода из ненасыщенных мономеров называют миграционной полимеризацией. Она интересна в том отношении, что результатом анионной полимеризации является образование полиамида (в случае акриламида — поли- β -аланина), т. е. типичного поликонденсационного полимера. Избирательность образования звеньев m_c и m_x в данном случае существенно зависит от природы мономера. Так, для акриламида пока не найдены условия исключительного направления реакции роста в сторону образования мигра-

ционных звеньев. Напротив, полимеризация кротоида, реакционная способность связи C=C которого относительно невысока, является примером «чистой» миграционной полимеризации при анионном иницировании.

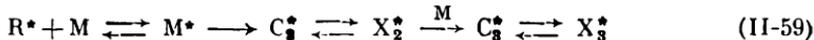
Изучение низкомолекулярных продуктов взаимодействия акриламида с *tert*-бутилатом натрия (часто используемым в качестве анионного инициатора для этого мономера), приводит к следующей схеме образования звеньев m_X [58]:



Реакция роста, отвечающая уравнению (II-56), может быть кратко описана как последовательность попеременного образования звеньев m_C и m_X (R^* — иницирующий агент):

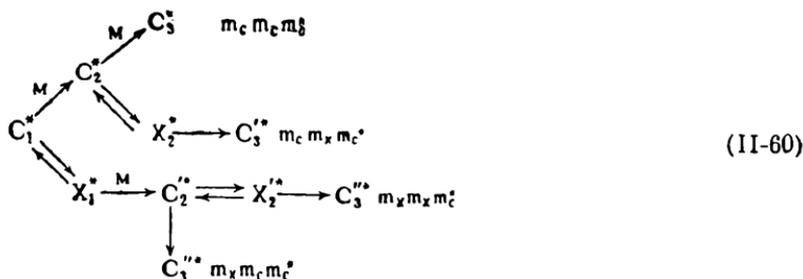


Аналогичным образом можно сформулировать реакцию роста для случая, отвечающего уравнениям (II-55) и (II-57):



Здесь M^* — продукт металлирования мономера по азоту [см. уравнение (II-55)].

Схемы (II-58) и (II-59) описывают полимеризацию, протекающую целиком по миграционному механизму. Например, в соответствии с уравнением (II-59) активный центр X_n^* представляет собою цепь состава $(m_X)_{n-1}m_X^*$. К реальным системам, в которых фигурируют оба направления (образование звеньев m_C и m_X), применима схема (II-60). Здесь каждому из направлений реакции роста отвечает различная последовательность звеньев:



Анионная сополимеризация

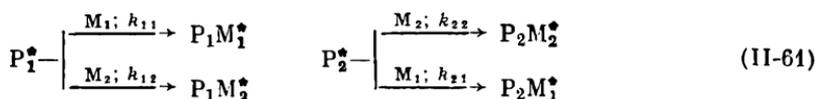
Можно утверждать без всякого преувеличения, что нет более показательных процессов, демонстрирующих своеобразие ионных реакций в смысле их чувствительности к разнообразным влияниям, чем процессы ионной сополимеризации. Причина этого не только в том, что эти процессы позволяют оперировать дополнительной характеристикой — константами сополимеризации r_1 и r_2 . Такую возможность дает и радикальная полимеризация. Важна и показательна чувствительность самих величин r_1 и r_2 к факторам, не имеющим никакого значения или играющим лишь ограниченную роль в радикальных системах. Анализ причинной связи этой чувствительности с теми или иными факторами способен привести к новым ценным заключениям, характеризующим изучаемые объекты, что не может быть сделано даже при весьма скрупулезном исследовании реакций гомополимеризации. Особенно наглядна зависимость, иногда чрезвычайно большая, величин r_1 и r_2 от природы конкретного инициатора в пределах одного общего типа, в частности анионного. Как мы увидим далее, эта важная деталь не является единственным основанием для приведенного выше утверждения.

Рассмотрим процессы сополимеризации в связи с проблемами реакционной способности и синтеза. Первый из этих аспектов уместно изложить в более общем виде, т. е. не ограничиваясь одними только анионными процессами. Это упростит обсуждение той же проблемы в последующих главах.

Сополимеризация и проблема реакционной способности

Исследование процессов сополимеризации является наиболее корректным методом количественной оценки реакционной способности мономеров. Любая информация, которую могут дать реакции гомополимеризации по поводу эффективности акта типа $M_n^* + M \rightarrow M_{n+1}^*$, неизбежно привязана к фиксированной паре реагентов: к мономеру и отвечающей ему растущей цепи. В этом смысле константы таких реакций являются «безотносительными». Их изменение при переходе от одного мономера к другому отражает различие в суммарной реакционной способности агентов M_n^* и M и не дает возможности судить о вкладе соответствующих частных характеристик.

Иные возможности возникают при исследовании процессов сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 , т. е. систем, в которых действуют активные центры P_1^* и P_2^* и осуществляются 4 реакции роста:



Напомним, что при соблюдении условия стационарности, т. е. сохранения постоянства концентрации каждого из типов активных центров [уравнение (II-62)], состав сополимера выразится уравнением (II-63), в котором $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$:

$$k_{12} [P_1^*] [M_2] = k_{21} [P_2^*] [M_1] \quad (\text{II-62})$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (\text{II-63})$$

Оценить относительную реакционную способность мономеров позволяют результаты сополимеризации, полученные для ряда систем $M_1 - M_2$, в которых один из мономеров, например M_1 , выбран в качестве эталонного. Тогда величина k_{11} останется во всех сравниваемых случаях постоянной, и, следовательно, «обратная» константа сополимеризации $1/r_1$ окажется корректной характеристикой относительной реакционной способности мономеров M_2 по отношению к эталонной растущей цепи P_1^* . Сама константа k_{12} может быть получена либо из $1/r_1$, если величина k_{11} известна, либо (для процессов, протекающих на «живых» цепях) непосредственным путем (см. стр. 64). Чаще всего для оценки реакционной способности используется именно величина $1/r_1$.

Такая характеристика проста по своему физическому смыслу лишь применительно к реакциям роста, представляющим собой атаку мономера валентноненасыщенной растущей цепью (макрорадикалом или макроионом). Когда растущая цепь является агентом, содержащим активную связь, как это свойственно поляризованным или ионизированным молекулам типа $M^* - V$ (назовем их связанными активными центрами), положение усложняется во многих отношениях. Особенности, присущие таким молекулам, мы уже не раз касались. Затронем их сейчас в порядке уточнения истинного смысла величин $1/r_1$ в процессах, протекающих на связанных активных центрах.

В случае ненасыщенных мономеров элементарный акт роста под действием свободных частиц ($M\cdot$, M^- или M^+) представляет собою, как правило, атаку на β -углеродный атом винильной группы мономера $CH_2 = CHX$. В отсутствие пространственных затруднений определяющим кинетическим фактором должна быть акцепторная способность этого атома по отношению к агентам $M\cdot$ и M^- или донорная по отношению к M^+ . Для связанных активных центров возможно активное вмешательство компонента V , причем прежде всего как акцептора электронов ненасыщенной связи или полярной группы мономера.

Самым важным следствием этого эффекта для процессов сополимеризации является изменение принципа отбора мономеров в системе $M_1 - M_2$ активными центрами. В анионных процессах такого рода мономер, выполняя функцию электроноакцептора для карбанионного компонента связанного активного центра, окажется электронодонором для компонента V . В предельном случае, т. е. при большой роли взаимодействия мономера с компонентом V ,

величина $1/r_1$ может оказаться характеристикой основности мономера (склонности к комплексообразованию), а не активности его как полимеризующегося соединения в обычном понимании. Конечно, если задача состоит в синтезе сополимера определенного состава, то найденные в любой системе константы сополимеризации сохраняют свое практическое значение. Считаться с отмеченными различиями в поведении свободных и связанных активных центров необходимо при интерпретации экспериментальных результатов и, в особенности, при попытках установления корреляции между величинами $1/r_1$ и независимыми опытными или квантовохимическими характеристиками реакционной способности мономеров. Такие корреляции позволяют иногда констатировать преимущественную реализацию одного из двух возможных принципов отбора в той или иной системе.

Примеры процессов, которые можно было бы считать иллюстрацией предельных случаев в чистом виде, немногочисленны (некоторые из них будут приведены в следующем разделе). Чаще всего имеет место конкуренция обоих направлений реакции роста. В этом смысле константы сополимеризации, свойственные ионным системам, редко являются «чистыми» величинами. Такая конкурентность не есть простое следствие сосуществования свободных ионов и ионных пар, как это может показаться на первый взгляд. Условия, обеспечивающие диссоциацию ионных пар (главное из них — достаточно высокая полярность среды), понижают вероятность взаимодействия компонента В с мономером, вплоть до его исключения. Поэтому активный центр M^*-B , сольватированный молекулами полярного растворителя, приблизится по характеру поведения в процессах сополимеризации к свободным центрам M^* . Более существенны эффекты, обусловленные конкурентным комплексообразованием компонента В с мономером и независимым электронодонором, вероятность чего максимальна в неполярных средах при малой концентрации D, т. е. как раз в отсутствие диссоциации ионных пар. Из нескольких возможных при этом вариантов приведем для иллюстрации следующий:



Ясно, что по отношению к такому случаю схема (II-61) является недостаточной. Группа R символизирует в схеме (II-64) активные центры обоих типов (P_1^* и P_2^*), а это означает, что число возможных элементарных актов роста здесь удваивается и правомерность уравнения (II-63) исчезает. Наряду с этим утрачивает свое значение и понятие эталонности растущей цепи P_1^* . При переходе от одной системы $M_1 - M_2$ к другой сохранение мономера M_1 постоянным не исключит изменения относительного вклада реакции роста на агентах RMt и $\text{RMt} \cdot \text{D}$, так как равновесие (II-64) может в числе других факторов определяться и природой мономера M_2 .

Несмотря на осложнения, вытекающие из схемы (II-64), отнюдь не исчерпывающей явлений, возможных в процессах ионной сополимеризации, изложенное выше позволяет сделать следующий довольно простой вывод. Корректность величин $1/r_1$, как объективного показателя относительной реакционной способности мономеров M_2 , окажется оптимальной при исключении образования координационных комплексов мономера с компонентом В активного центра $M^*—В$. Этому условию отвечают системы, в которых реакция роста протекает на свободных ионах или же на активных центрах с прочно и полностью координационно насыщенным компонентом В. Для анионных систем такими центрами являются недиссоциирующие комплексы типа $RMt \cdot nD$, в которых лиганды D не могут быть вытеснены молекулами мономера.

Синтез сополимеров в системах $M_1 — M_2$

Существенное различие в реакционной способности полярных и неполярных ненасыщенных мономеров по отношению к анионным инициаторам проявляется особенно резко в процессах сополимеризации. Это различие столь велико, что в бинарных системах, включающих мономеры обоих типов, неполярный мономер может вести себя подобно инертному растворителю. Синтез макромолекул, содержащих полярные и неполярные звенья, требует особых методов (см. стр. 96).

В пределах каждой из указанных групп мономеров конечный результат зависит от многих факторов, отмеченных в предыдущем разделе. Поэтому, в отличие от радикальной полимеризации, состав сополимера можно регулировать не только изменением исходного отношения M_1/M_2 , но и другими способами: варьированием природы реакционной среды и конкретного типа анионного инициатора (табл. II-13). Таким образом, специфика процессов анионной сополимеризации, затрудняющая их теоретическую обработку, становится полезным орудием при решении синтетических задач.

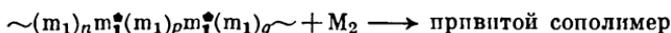
ТАБЛИЦА II-13
Константы анионной сополимеризации

M_1	M_2	Инициатор	Реакционная среда	r_1	r_2	Литература
Бутадиен	Стирол	Бутиллитий	Гексан	15,0	0,03	59
		Бутиллитий— ДМБ (1 : 1)	Толуол	1,3	0,8	60
		Бутиллитий— ТМЭД (1 : 1)	»	1,4	0,6	60
Изопрен	Стирол	Этиллитий	»	9,5	0,25	61
		»	Трпэтиламин	1,0	0,8	61
Акрилонитрил	Метилметакрилат	Амид натрия	Жидкий аммиак	7,9	0,25	62

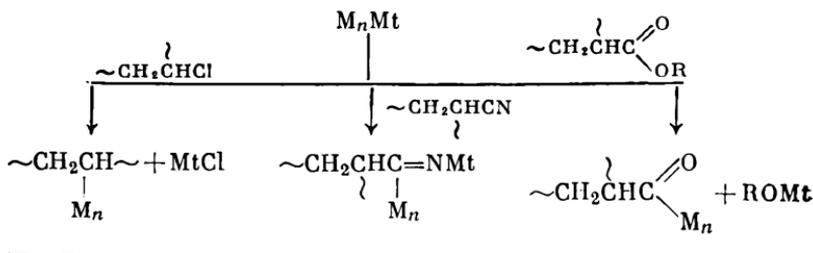
Примечание. ДМБ — 2,3-диэтоксидибутан; ТМЭД — тетраметилэтилендиамин.

метакрилат)_m —, если были использованы бифункциональные «живые» цепи (см. стр. 47). Напротив, «живой» метилметакрилат для этой цели непригоден. Реакция между ним и стиролом в обычных условиях полимеризации протекает со столь малой скоростью, что она не способна конкурировать с возможными актами дезактивации¹. Таким образом, указанное ограничение лимитирует только число возможных блоков, которое в случаях, подобных отмеченному, не может превышать трех. С другой стороны, при сравнимой активности каждого мономера по отношению к «живым» цепям P_1^* и P_2^* число блоков в гибридной макромолекуле ограничено лишь уровнем экспериментальной техники. Трудность состоит в исключении реакций гибели активных центров при многократном дозировании новых порций мономеров в реакционную смесь. Оптимальным условием при этом является работа в цельнопаяной системе.

Для синтеза привитых полимеров по анионному механизму пригодны два метода. Один из них в принципе совпадает с описанным выше — инициирование полимеризации мономера M_2 «живыми» цепями M_1^* . Активные центры живых цепей должны при этом находиться на срединных (одном или нескольких) звеньях, а не на концевых:



Цепи с металлоорганическими активными центрами на срединных звеньях могут быть получены разными способами, в частности металлизированием макромолекул, содержащих атомы, легко заменяемые на металл. Особенно подходящими для этой цели являются иодсодержащие полимеры, например сополимер стирола с *n*-иодстиролом². Вторым методом синтеза привитых полимеров — взаимодействие двух макромолекул, одна из которых представляет собою «живую» цепь. В основе таких синтезов могут лежать совершенно различные реакции, но принцип их один: прививка одной макромолекулы к другой, полученной независимо от первой. Несколько конкретных вариантов для систем углеводородная «живая» цепь — полярная макромолекула приведено ниже:



¹ Если исходить из реакционной смеси с мольным отношением стирол/метилметакрилат = 1, то при анионном инициировании будет получен полимер, содержащий лишь около 1% стирола.

² Применение сополимеров вместо гомополимеров (например, в данном случае, поли-*n*-иодстирола) облегчает регулирование среднего числа прививок на каждую цепь.

Наиболее полно протекают реакции с акрилатными (или метакрилатными) звеньями, благодаря чему практически любые сополимеры, содержащие некоторую долю таких звеньев, являются удобными объектами для использования данного метода прививки.

Блок- и привитые сополимеры заметно отличаются по свойствам от совпадающих с ними по составу статистических сополимеров. Соответствующие сопоставления возможны и для пар мономеров $M_1 - M_2$, не способных образовывать статистические сополимеры в анионных системах, если для такого синтеза существуют другие пути. Как из них следует, при достаточной длине блоков $(m_1)_n$ и $(m_2)_p$ (или основной цепи и ответвлений) отдельные участки цепи в известной мере сохраняют свойства, присущие отвечающим им гомополимерам. Это отчетливо проявляется в случае так называемых дифильных макромолекул, т. е. полимеров, характеризующихся существенно различной растворимостью блоков в разных средах. Для дифильных макромолекул возможно состояние частичной растворенности в своеобразном смысле. Если, например, статистический сополимер акрилонитрила со стиролом¹ при содержании первого мономера более 10% нерастворим в углеводородной среде, то стирольные блоки гибридного полимера —(стирол)_n — (акрилонитрил)_m — при том же относительном содержании в нем стирола окажутся в этой среде в растворе.

Ниже приведены примеры нескольких синтезов привитых сополимеров путем полимеризации под действием макромолекул, содержащих атомы щелочного металла на срединных звеньях:

Полимерные металлорганические реагенты	прививаемые мономеры
Металлированные полимеры бутадиена и изопрена	Стирол, акрилонитрил, метилметакрилат
Металлированные полиолефины	Изопрен, акрилонитрил, метилметакрилат
Полистирол, металлизированный в пара-положении	Бутадиен, акрилонитрил, 2-винилпиридин

Заметим, что в качестве исходного металлсодержащего компонента могут использоваться и специально подготовленные природные полимеры, например алкогольаты целлюлозы. К ним можно привить полимерные цепи акрилонитрила, метилметакрилата и др.

Л и т е р а т у р а

1. Ebel F. Fortschr. Chem. Forschung, 1969, Bd. 12, S. 387—439.
2. Эйзнер Ю. Е. Материалы XVIII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям. Казань, 1973, с. 41.
3. Bywater S., Worsfold D., Hollingworth G. Makromolecules, 1972, v. 5, p. 389.
4. Згонник В. Н., Шадрин Е. Ю., Калинин К. К., Ерусалимский Б. Л. Makromol. Chem., 1973, Bd. 174, S. 71—90.

¹ Такие полимеры образуются при радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом.

5. Згонник В. Н., Шадрина Е. Ю., Калниньш К. К., Ерусалимский Б. Л. *Lieb. Ann.*, в печати.
6. Worsfold D., Bywater S. *Canad. J. Chem.*, 1964, v. 42, p. 2884.
7. Sinn H., Lundborg C., Onsager O. *Makromol. Chem.*, 1964, Bd. 70, S. 222—259.
8. Roovers J., Bywater S. *Macromolecules*, 1968, v. 1, p. 328.
9. Hsieh H. J. *Polymer Sci.*, 1965, v. 3A, p. 191.
10. Bywater S. *Adv. Polymer Sci.*, 1965, v. 4, p. 66—110.
11. Медведев С. С. *J. Polymer Sci.*, 1964, v. C4, p. 173.
12. Patat F., Engelmann M. *Kolloid Z.*, 1967, Bd. 216/217, S. 249; Engelmann M., Wegner J. *Kolloid Z.*, 1969, Bd. 229, S. 1—3.
13. Згонник В. Н., Цветанов Х. Б., Николаев Н. И., Ерусалимский Б. Л., Панайотов И. М. *Высокомол. соед.*, 1973, т. А15, с. 2116—2120.
14. Калниньш К. К., Згонник В. Н., Николаев Н. И., Артамонова И. Л. *Высокомол. соед.*, 1971, т. А13, с. 2121.
15. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Виноградова Л. В. и др. V Международный конгресс по металлоорганической химии. Т. I. М., 1971, с. 547—548.
16. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Смирнова Н. В., Шадрина Е. Ю. Материалы XVIII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям. Казань, 1973, с. 38.
17. Oliver J., Smart J., Emerson M. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4101 (1966).
18. Glaze J. W., Jones P. *Chem. Comm.*, 1969, p. 1434—1436.
19. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Калниньш К. К., Смирнова Н. В. *Высокомол. соед.*, 1971, т. Б13, с. 518—521.
20. Згонник В. Н., Калниньш К. К., Николаев Н. И., Шадрина Е. Ю. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, № 9, с. 1937—1942.
21. Калниньш К. К., Згонник В. Н., Николаев Н. И., Виноградова Л. В., Дмитриева Н. С. V Международный конгресс по металлоорганической химии. Т. I. М., 1971, с. 608—609.
22. Шварц М. Анионная полимеризация. М., «Мир», 1971. 669 с.
23. Toelle K., Smid J., Szwarc M. *J. Polymer Sci.*, 1965, v. B3, p. 1037.
24. Hostalka H., Schulz G. V. *J. Polymer Sci.*, 1965, v. B3, p. 175, 1043.
25. Bywater S., Worsfold D. *Canad. J. Chem.*, 1967, v. 45, p. 1821.
26. Dainton F., Harpell G., Ivin K. *Eur. Polymer J.*, 1969, v. 5, p. 395—403.
27. Böhm L., Barnikol W., Schulz G. V. *Makromol. Chem.*, 1967, Bd. 110, S. 222—232.
28. Shinohara M., Smid J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 2175; *Chem. Comm.*, 1969, p. 1232.
29. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Кулевская И. В. *J. Polymer Sci.*, 1968, v. A1, № 6, p. 2795—2800.
30. Stearns R., Forman L. *J. Polymer Sci.*, 1959, v. 41, p. 381.
31. Forster F., Binder J. *Adv. Chem. Ser., Am. Chem. Soc.*, 1957, № 19, p. 26.
32. Rembaum A., Ellis R., Tobolsky A. et al. *J. Polymer Sci.*, 1962, v. 61, p. 155.
33. Kistler J., Friedmann P., Kaemp G. *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, 1969, v. 46, p. 989.
34. Antkowiak T., Oberster A., Halasa A., Tale D. *J. Polymer Sci.*, 1972, v. A1, № 10, p. 1319—1334.
35. Morton M., Sanderson R., Sakata R. *J. Polymer Sci.*, 1971, v. B. 9, p. 61—70.
36. West P., Purmort J., McKinley S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 797—804.
37. Gebert W., Hinz J., Sinn H. *Makromol. Chem.*, 1971, Bd. 144, S. 9—21.
38. Houben-Weyl. *Methoden d. Org. Chem.*, 1970, Bd. XIII/1, S. 55.

39. Kawabata N., Tsuruta T. Makromol. Chem., 1966, Bd. 98, S. 262—274.
40. Yasuda Y., Kawabata N., Oda T., Tsuruta T. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1966, v. 69, p. 121.
41. Köbrich G., Flory K. Chem. Ber., 1966, Bd. 99, S. 1773.
42. L'Abbe G., Smets C. J. Polymer Sci., 1967, v. A5, p. 1359—1381.
43. Кулевская И. В., Ерусалимский Б. Л., Мазурек В. В. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 751—756.
44. Коротков А. А., Красулина В. Н. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, с. 667—670.
45. Коротков А. В., Красулина В. Н., Королева А. П. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, с. 671—673.
46. Новоселова А. В., Ерусалимский Б. Л., Красулина В. Н., Защеринский Е. В. Высокомол. соед., 1971, т. А13, с. 87—91.
47. Smets G., Van-Beylen P. XXIII Intern. Congress on Pure and Appl. Chem., Boston, 1971, v. 4, p. 405—424.
48. Ерусалимский Б. Л. Plaste u. Kautschuk, 1968, Bd. 15, S. 788—791.
49. Ерусалимский Б. Л. Материалы Международного симпозиума по ионной полимеризации. Яблонна, 1972.
50. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 550—553.
51. Matsuzaki K., Uryu T., Ishida A., Okada M. Intern. Symposium on Macromol. Chem., Tokyo — Kyoto, prepr. 2.5.08, 1966.
52. Junquera J., Cardona N., Figueuelo J. Makromol. Chem., 1972, Bd. 160, S. 159—166.
53. Kanai K., Makimoto T., Tsuruta T. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1965, v. 68, p. 1957.
54. Yoshihara T., Kotake Y., Joh Y. J. Polymer Sci., 1967, v. B5, p. 459.
55. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л., Миловская Е. Б. Polymer J., Japan, 1973, v. 5, p. 1—10.
56. Schulz R., Wegner G., Kern W. Makromol. Chem., 1967, Bd. 100, S. 208—223.
57. Медведев Ю. В. Автореф. канд. дисс. Л., ИВС АН СССР, 1969.
58. Tani H., Oguni N., Araki T. Macromol. Chem., 1964, Bd. 76, S. 82.
59. Mochel V., Johnston B. Rubb. Chem. Techn., 1970, v. 43, p. 1136.
60. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Шадрина Е. Ю., Никонова Л. В. Высокомол. соед., 1973, т. Б15, с. 684—686.
61. Спирин Ю. Л., Поляков Д. К., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. J. Polymer Sci., 1961, v. 53, p. 233.
62. Landler J. J. Polymer Sci., 1952, v. 8, p. 63.

Ерусалимский Б. Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. Л., «Наука», 1970. 288 с.

Коротков А. А., Подольский А. Ф. Каталитическая полимеризация виниловых мономеров. Л., «Наука», 1973. 272 с.

Шварц М. Анионная полимеризация. М., «Мир», 1969. 669 с.

Катионная полимеризация ненасыщенных мономеров

Процессами катионной полимеризации называют реакции образования макромолекул под действием активных центров с положительным зарядом на концевом атоме растущей цепи. Для ненасыщенных мономеров, катионной полимеризации которых посвящена настоящая глава (гетероциклические мономеры обсуждаются в гл. IV), главным показателем их способности к реакции роста по катионному механизму является нуклеофильный характер двойной связи. Естественно поэтому, что максимальной склонностью к катионной полимеризации обладают именно те мономеры, которые ведут себя как неполимеризующиеся соединения в анионных системах. Поскольку электронная характеристика двойной связи определяется природой заместителя, общим типам мономеров, проявляющим избирательную активность по отношению к катионным и анионным агентам, можно приписать структуры I и II соответственно:



где R и R' — электронодонорная и электроноакцепторная группы.

Такое противопоставление не исчерпывает, однако, вопроса о связи между строением ненасыщенного мономера и его способностью к полимеризации по определенному механизму. Во-первых, существуют мономеры, не отличающиеся избирательностью в этом отношении. Таковы диеновые углеводороды и мономеры стирольного ряда, т. е. сильно сопряженные молекулы, обладающие склонностью к взаимодействию с активными частицами любого рода; они могут быть заподимеризованы под действием как электроноакцепторных (т. е. радикальных и катионных), так и электронодонорных (анионных) агентов. Во-вторых, даже в принципе достаточная (по сравнению с другими «катионными» мономерами) нуклеофильность двойной связи неспособна обеспечить образование макромолекул при катионном иницировании, если данный мономер содержит другой более нуклеофильный центр. Таковы, в частности, сложные виниловые эфиры, в которых максимальная π -электронная плотность сосредоточена на кислороде карбонильной группы.

π -Заряды (в 10^{-3} заряда электрона) на С-атомах винильных групп мономеров $\text{CH}_2=\text{CRX}$, способных к катионной полимеризации, а также винилацетата приведены ниже [1]:

R	H	H	CH_3	H	H
X	H	CH_3	CH_3	CH_3O	CH_3COO
Заряд на α -С-атоме	0	+29	+57	+43	+38
Заряд на β -С-атоме	0	-45	-93	-108	-99 ¹

¹ π -заряд на О-атоме группы $\text{C}=\text{O}$ составляет -336.

С активностью мономеров в катионных системах хорошо коррелирует отрицательный π -заряд на β -атоме. Его возрастание от этилена к метилвиниловому эфиру находится в соответствии с увеличением реакционной способности приведенных мономеров.

В ряду олефинов способность к образованию высокомолекулярных продуктов при катионном иницировании проявляют мономеры изостроения, начиная с изобутилена. Она сохраняется у изопентенов и мономеров общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$. Этилен, пропилен и высшие нормальные олефины такой способностью не обладают. Роль типичных для катионных систем реакций переноса протона, например

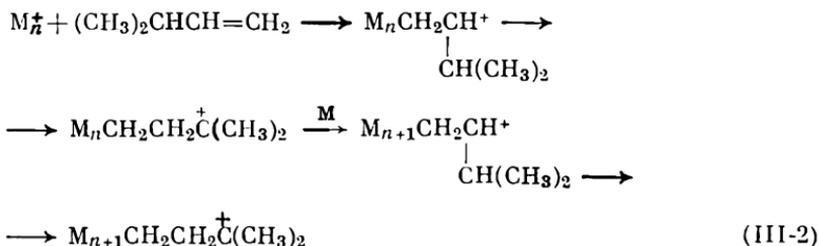


в случае этих мономеров особенно высока, результатом чего является образование низкомолекулярных продуктов уплотнения¹. Реакции типа (III-1) не исключены и для других мономеров, но они могут быть подавлены путем существенного понижения температуры полимеризации, что при достаточной активности мономера в реакции роста приводит к значительному эффекту. Так, α -метилстирол образует в катионных системах при 0 °С димеры, а при -130 °С полимеры с молекулярным весом $\sim 10^6$ [2]. Применительно к нормальным олефинам такое изменение условий полимеризации аналогичного результата не дает.

Иное поведение изоолефинов находит простое объяснение в случае винилиденных мономеров, образующих в актах роста третичные ионы карбония, отличающиеся большей устойчивостью, чем вторичные. Сочетание этого условия со значительной нуклеофильностью ненасыщенной связи делает изобутилен особенно склонным к образованию полимеров в катионных системах. Что же касается винильных мономеров изостроения, то отвечающим им растущим цепям, концевые атомы которых представляют собою вторичные ионы карбония, свойственны внутримолекулярные акты образования третичных ионов карбония (гидридные сдвиги, иногда «метильные сдвиги» и др.). Существование таких актов установлено на большом числе примеров. Простейший из них — катионная полимеризация 3-метил-

¹ Такие продукты представляют определенную практическую ценность, в частности используются как смазочные масла и моторное топливо.

бутена-1, которая может быть целиком направлена в сторону образования полимера с изомеризованными звеньями [3]:



Такие реакции, нарушающие структуру полимера, но не имеющие принципиального значения для кинетики реакции роста, способны уравновесить тенденцию вторичных карбокатионов к другим побочным актам.

Обращаясь далее к конкретным процессам, мы уделим главное внимание тем мономерам, для которых катионная полимеризация является единственным (изобутилен) или основным (простые виниловые эфиры) способом синтеза высокомолекулярных полимеров. Другие мономеры будут затронуты в связи с некоторыми специальными вопросами механизма полимеризации. Этому материалу предпослана общая характеристика катионных инициаторов.

Типы катионных инициаторов и механизм их действия

В основу классификации катионных инициаторов может быть положено несколько принципов: группировка по природе исходных соединений, по типу иницирующего катиона, по механизму акта иницирования. При любом из них катионный инициатор может быть определен как источник положительно заряженных частиц, возникающих либо спонтанно, либо в результате взаимодействия с мономером. Чаще всего катионные инициаторы представляют собою поляризованные молекулы большей или меньшей сложности или ионные пары. Роль отрицательно заряженного компонента инициатора (в простейшем случае противоиона) нередко более велика, чем в анионных системах. Его природа может определять не только реакционную способность и стереоспецифичность активного центра, но и принципиальную возможность образования высокомолекулярного полимера.

Формальная группировка наиболее важных для полимеризации ненасыщенных мономеров катионных инициаторов по природе соединений и активным центрам приведена в табл. III-1, в которую включены особенно типичные для них противоионы.

Выбрав для примера два различных типа инициаторов с совпадающими катионными центрами, а именно, протонные кислоты и комплексы кислот Льюиса с протонными основаниями, поясним, в чем проявляется отмеченная выше роль природы противоиона. Если

ТАБЛИЦА III-1
Типы катионных инициаторов

Компоненты инициатора	Протонные кислоты	Соли карбония	Комплексы кислот Льюиса с	
			протонными основаниями	апротонными основаниями
Катионный центр Противоионы	H^+ HSO_4^- , ClO_4^- $H_2PO_4^-$ CF_3COO^-	$\begin{array}{c} \diagup \\ -C^+ \\ \diagdown \end{array}$ BF_4^- , $SbCl_6^-$ SbF_6^-	H^+ $[BF_3OH]^-$ $[AlCl_3OH]^-$ $[TiCl_4OH]^-$ $[SnCl_4OH]^-$	$\begin{array}{c} \diagup \\ -C^+ \\ \diagdown \end{array}$ $[BF_3OR]^-$ $[AlCl_4]^-$ $[SnCl_5]^-$

сопоставить отвечающие им растущие цепи, в частности M_n^+ , $[HSO_4]^-$ и M_n^+ , $[BF_3OH]^-$, то нетрудно видеть существование возможности перехода первой из них в ковалентное соединение из ионного, т. е. в сложный эфир M_nOSO_3H . Для второй цепи и ее аналогов подобные акты невозможны. В этом одна из основных причин значительного различия в конечных результатах полимеризации одного и того же мономера, инициированной протонной кислотой и комплексным инициатором рассматриваемого типа. Продукты с высоким молекулярным весом образуются, как правило, лишь в последнем случае.

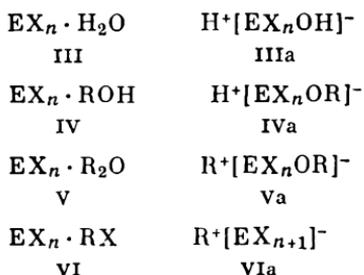
Напротив, два других типа инициаторов — соли карбония и комплексы кислот Льюиса с апротонными основаниями — образуют цепи с аналогичными по природе, а иногда и с одинаковыми противоионами. Поэтому различия между теми и другими агентами, конечно существующие, окажутся непосредственно связанными лишь с самой реакцией инициирования.

Как следует из сказанного, сопоставление инициаторов, относящихся к различным типам, должно проводиться с учетом специфики соответствующих противоионов. Понятие относительной активности инициатора, оцененной по его реакционной способности в первом акте взаимодействия с мономером, может оказаться, по существу, беспредметным, если не приняты во внимание другие обстоятельства.

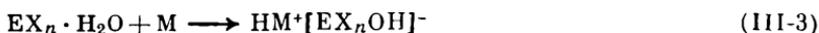
Для полимеризации α -олефинов и простых виниловых эфиров особенно важны комплексы кислот и оснований Льюиса, за компонентами которых укрепились имеющие ныне лишь историческое значение названия «катализатор» (кислота) и «сокатализатор» (основание). Ряд трудностей, сопутствовавших развитию представлений о принципе их действия, удалось постепенно преодолеть. Этому во многом способствовало совершенствование экспериментальной техники, уровень которой при решении тонких задач, касающихся механизма катионных процессов, должен быть чрезвычайно высоким¹. Сейчас совершенно ясно, что подавляющее большинство

¹ В частности, следы воды, вызывающие некоторое понижение концентрации активных центров в анионных системах, способны превратить инертный сам по себе агент в эффективный катионный инициатор.

кислот Льюиса типа EX_n ($E - B, Al, Sn, Ti, Sb$; $X - \text{галоген}$) образует катионные инициаторы лишь при взаимодействии с основаниями Льюиса. Этот вывод явился итогом многолетних исследований ряда конкретных систем; на некоторых исключениях мы остановимся далее (см. стр. 107). Вместе с тем под вопросом остается детальный механизм образования начальных активных центров. Сомнению можно подвергать правомерность изображения соответствующих комплексов (структуры III—VI) в виде ионных систем (IIIa—VIa):



Экспериментальные доказательства существования структур IIIa—VIa почти отсутствуют. Ими пользуются, как и мы для удобства будем пользоваться в последующем тексте, в связи с бесспорностью вхождения фрагмента комплексного инициатора в виде иона H^+ или R^+ в состав растущей цепи и участия соответствующих противоионов в качестве компонентов «связанных» активных центров (см. стр. 108). Отсутствуют пока и квантовохимические расчеты, которые могли бы облегчить подход к суждению об истинной структуре комплексов стехиометрического состава (III—VI). Поэтому спонтанному образованию структур IIIa—VIa можно противопоставить возникновение ионных систем аналогичного вида лишь в присутствии мономера, например:



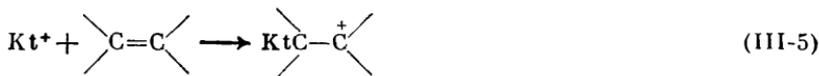
В еще большей степени отмеченные сомнения относятся к системам, в которых функцию основания Льюиса выполняет галогеналкил. Как следует из термохимических расчетов Плеша, только участие мономера может обеспечить в таких системах выигрыш энергии, необходимый для образования ионизированных структур:



Лишь недавно появились экспериментальные данные, позволяющие сделать по этому поводу более определенные заключения. Имеется в виду факт образования комплекса $AlCl_3 \cdot (CH_3)_3CCl$, достаточно устойчивого в условиях его получения (взаимодействие исходных компонентов в CH_2Cl_2 или CH_3Cl при $-78^\circ C$) [4]. Результаты изучения этого комплекса методом ЯМР лучше всего согласуются со структурой $(CH_3)_3\overset{+}{C}-Cl \rightarrow \bar{Al}Cl_3$. Весьма интересны наблюдения, сделанные при сопоставлении иницирующей активности указанного

комплекса и системы AlCl_3 — изобутилен, в которую $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ был введен как отдельный компонент. В первом случае эффект оказался более значительным (судя по выходу полимера в стандартных условиях — примерно в 3 раза), что свидетельствует о существенной конкурентоспособности изобутилена по сравнению с $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ при образовании соответствующих комплексов с AlCl_3 . Таким образом, в число факторов, определяющих конечный результат, входит и порядок смешения реагентов.

Все же с формальной точки зрения реакции (III-3) и (III-4) можно описать как присоединение иницирующего катиона Kt^+ к двойной связи мономера:

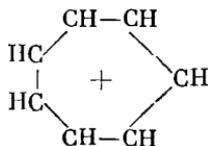


Для солей карбония возможен и другой механизм иницирования, состоящий в переносе электрона от мономера на катион с образованием свободного радикала, отвечающего иницирующему катиону, и катион-радикала мономера:



Структура катион-радикала мономера может быть лишь условно выражена формулой $\cdot\text{C}-\overset{+}{\text{C}}$; как и в случае анион-радикалов мономера (см. гл. II, стр. 47), локализация заряда и неспаренного электрона здесь не имеет места.

Реакция (III-6) характерна для солей наиболее стабильных ионов карбония, захват которыми электрона энергетически выгоднее, чем присоединение к мономеру. К числу подобных агентов относятся трифенилметильный и гептаденильный катионы. Второй из них (тропилий) является одним из так называемых неклассических ионов карбония, т. е. катионом с нелокализованным положительным зарядом:



Свободные радикалы, образующиеся по реакции (III-6), отличаются высокой стабильностью и как иницирующие агенты во внимание приниматься не должны.

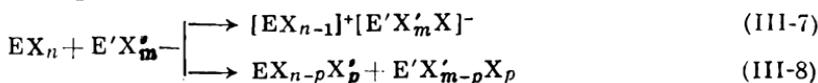
Возвратимся к проблеме сокатализа в связи с некоторыми еще не затронутыми нами обстоятельствами. Первое и наиболее важное из них касается стехиометрии иницирующих комплексов. Структуры III—VI, охватывающие основные типы иницирующих систем на основе кислот и оснований Льюиса, не отражают возможности участия их компонентов в образовании комплексов со стехиометрическими отношениями, отличающимися от единицы. Вместе с тем

такая возможность существует, и для определенных пар известны комплексы различного состава:

Кислота Льюиса	BF ₃	BF ₃	AlCl ₃	SnCl ₄
Основание Льюиса	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
Мольное отношение осно- вание/кислота в комп- лексах	1; 2	1; 2	1; 2; 4; 0,5	1; 2

Различие в стехиометрии заметно отражается на иницирующей активности исходных комплексов и поведении растущих цепей. Изменение природы противоиона как функции отношения основание/кислота влияет, в частности, на склонность активных центров к реакциям ограничения роста цепи. Поэтому молекулярный вес полимеров, образующихся под действием комплексных инициаторов такого рода, чувствителен к их стехиометрическому составу. Наиболее эффективными часто являются комплексы 1 : 1, но это не общий закон. Варьирование отношения основание/кислота приводит к эффектам, обусловленным изменением иницирующего комплекса (и, соответственно, противоиона растущей цепи) лишь в пределах разумных стехиометрических отношений. Не связанные в виде комплексов протонные основания Льюиса (H₂O, ROH) действуют как агенты обрыва, и присутствие их в системе в избытке против максимално возможного для данной кислоты стехиометрического отношения может привести к частичному или полному ингибированию катионной полимеризации.

Второй момент относится к вопросу об обязательности взаимодействия кислоты Льюиса с основанием для образования иницирующего агента. Положительный ответ на этот вопрос при формулировании общего правила следует дополнить интересным исключением: существуют эффективные бинарные системы на основе двух различных кислот Льюиса EX_n и E'X'_m. В зависимости от их природы образование катионных инициаторов может быть описано одной из следующих реакций:



Некоторые из смешанных галогенидов, образующихся по реакции (III-8), способны функционировать как независимые катионные инициаторы (примеры см. на стр. 112). Что же касается взаимодействия типа (III-7), то их можно уподобить образованию комплексов (IIIa—VIa)¹, если принять, что функцию основания здесь выполняет

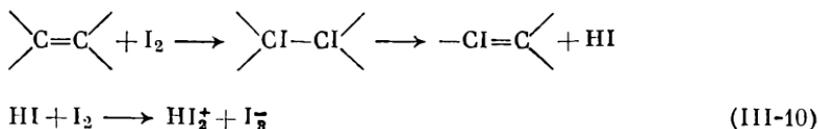
¹ Подобный подход вполне аналогичен тому, который применим по отношению к алкилметаллам, также являющимся кислотами Льюиса и способным взаимодействовать друг с другом по реакциям, формально совпадающим с уравнениями (III-7) и (III-8). Тип взаимодействия определяется при этом природой алкилметалла. Так алюминийалкилы образуют с литийалкилами комплексы Li⁺[AlR₃R']⁻, а с цинкалкилами продукты обмена [5].

более слабая из реагирующих кислот Льюиса. Наконец третье, и последнее, обстоятельство состоит в возможности проявления сокаталитических эффектов в системах принципиально иного характера. Таковы процессы катионной полимеризации, инициированные иодом, который нередко используется в кинетических исследованиях.

В течение длительного времени генерирование активных центров в соответствующих системах описывали с помощью реакции



что основывалось на втором порядке полимеризации по иоду. Новые факты позволили обосновать другой механизм образования начальных активных центров, который кратко формулирует схема:



Таким образом, в данном случае HI выполняет сокаталитическую функцию по отношению к I_2 , что доказано независимыми экспериментами¹.

Помимо описанных инициаторов применение имеет ряд других, в частности, соли оксония и ацилия. Им будет уделено внимание в гл. IV.

Механизм и кинетика полимеризации неполярных мономеров

Реакции ограничения роста цепей, как следует из вводных замечаний к настоящей главе, имеют в катионных системах несравненно большее значение, чем в анионных. По этой причине общее рассмотрение катионной полимеризации целесообразно начать с краткой характеристикой реакций подобного рода.

Своеобразие процессов катионной полимеризации проявляется особенно отчетливо при сопоставлении совпадающих по природе мономера растущих цепей (например, полистирильных или полибутадиеновых) анионного и катионного типа. Для первых из них возможно создание условий, практически исключающих реакции передачи и обрыва и обеспечивающих длительное сохранение концентрации «живых» полимеров постоянной. Это позволяет многократно оживлять процесс полимеризации введением дополнительных

¹ При полимеризации стирола под действием иода наблюдается индукционный период, в течение которого образуется HI. При одновременном введении I_2 и HI в систему индукционный период отсутствует [6].

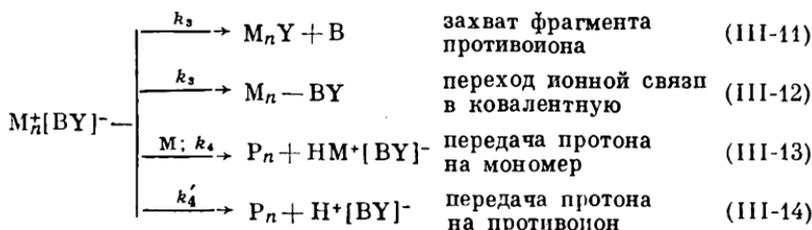
количеств мономера и наращивать молекулярный вес активных макромолекул, существующих в реакционной смеси. Продолжительность жизни индивидуальных катионных цепей стирола и бутадиена как активных центров столь невелика, что образование полимеров с высоким молекулярным весом на основе этих мономеров достигается при катионном иницировании лишь в особых условиях¹. Обычным результатом таких реакций является получение продуктов со степенью полимеризации ниже 50, что сравнительно мало зависит от природы инициатора, реакционной среды и температуры; перечисленные факторы заметно влияют на суммарную кинетику процесса и на конкретный тип реакций, ограничивающих рост цепей.

В основе такого различия, свойственного и ряду других неполярных цепей (в частности, полиизопреновым и большинству цепей на основе производных стирола) лежит принципиально разный характер анионных центров $M_n^-Mt^+$, с одной стороны, и катионных (обозначим их $M_n^+[BY]^-$) — с другой. Цепи $M_n^-Mt^+$, отвечающие неполярным мономерам, являются аналогами низкомолекулярных металлоорганических соединений, которые, при всей склонности реагировать с самыми разнообразными агентами, способны долгое время сохранять устойчивость в кондиционированных условиях. В этом смысле эффект «живых» полимеров в анионных системах не является удивительным.

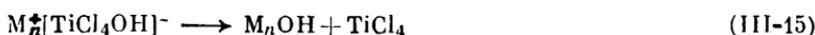
Совершенно иначе обстоит дело с цепями $M_n^+[BY]^-$, строго говоря, не имеющими аналогий в области низкомолекулярной химии, за исключением карбониевых солей. Однако и эта аналогия условна, так как устойчивы только карбониевые соли с катионными компонентами гораздо большей стабильности, чем любой компонент M_n^+ растущей катионной цепи. Что же касается последних, то их общим свойством является тенденция к стабилизации путем отщепления протона, захвата какого-либо аниона или путем изомеризации в более устойчивое состояние. В этом отношении между всеми углеводородными растущими цепями катионного типа существует качественное сходство, и возможность образования на их основе высокомолекулярных полимеров определяется тем, насколько успешна конкуренция реакции роста с актами стабилизации. Положительный результат достигается в определенных условиях полимеризации α -метилстирола, изобутилена и других α -олефинов изостроения. Тем не менее и в этих случаях достаточно устойчивые «живые» цепи, подобные анионным, не образуются. Часто наблюдаемое сохранение активности катионных реакционных смесей после исчерпания мономера в разных системах (в том числе, и при полимеризации стирола) обусловлено тем, что наиболее интенсивные акты ограничения роста цепей не тождественны реакциям кинетического обрыва.

¹ Один из примеров — введение очень малой порции стирола в трифторуксусную кислоту. Обратный порядок смешения реагентов приводит к образованию низкомолекулярных продуктов (см. также стр. 114).

Сохранив прежние обозначения для констант скорости реакций обрыва k_3 и передачи цепи k_4 , сформулируем основные из этих актов с помощью следующих уравнений:



Кинетическому обрыву отвечают только реакции (III-11) и (III-12), причем вторая из них возможна лишь для растущих цепей, образующихся при иницировании полимеризации протонными кислотами или иодом. Конкретный тип превращений типа (III-11), установленных для различных процессов на основе комплексных инициаторов, можно проиллюстрировать примером:



Реакция (III-14) является регенерацией исходного инициатора или аналогичного ему иницирующего комплекса¹.

Учитывая реакции (III-11), (III-13) и (III-14), как наиболее общие, получим для степени полимеризации уравнение (III-16) и, следовательно, для обратной ей величины (III-17):

$$\bar{P}_n = \frac{k_2 [M^+] [M]}{k_3 [M^+] + k_4 [M^+] [M] + k_4' [M^+]} = \frac{k_2 [M]}{k_3 + k_4 [M] + k_4'} \quad (III-16)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_3 + k_4'}{k_2 [M]} + [C_M]_i \quad (III-17)$$

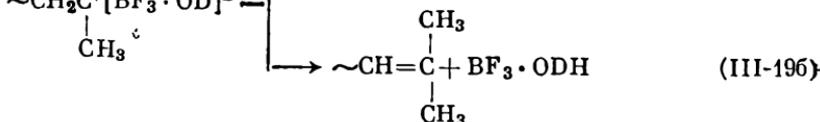
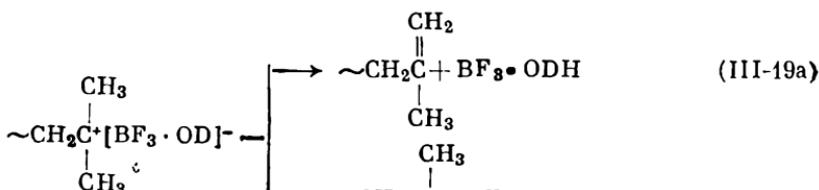
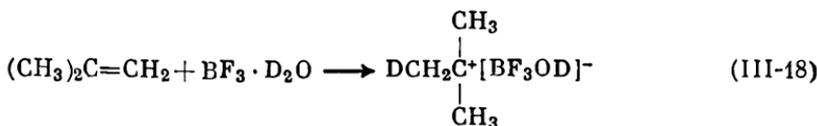
При известном отсутствии других бимолекулярных реакций ограничения роста цепей (например, в принципе возможной передачи на растворитель) уравнение (III-17) может быть использовано для определения величины $[C_M]_i$ по начальной ординате графика $1/\bar{P} - 1/[M]$. Угловый коэффициент даст при этом относительную константу $(k_3 + k_4')/k_2$.

Полимеризация изобутилена

Катионная полимеризация изобутилена интересна прежде всего как единственный способ синтеза высокомолекулярного полиизобутилена — продукта, имеющего важное практическое значение. Поэтому изобутилен является одним из немногих «мономеров — индикаторов», позволяющих в спорных случаях решить вопрос о природе иницирующих активных центров в той или иной системе.

¹ Так, при использовании в качестве исходного инициатора комплекса типа (V) реакция (III-14) приведет к образованию комплекса типа (IV).

Это относится, например, к процессам, протекающим под воздействием ионизирующего излучения, способного создать активные центры любого рода (радикальные, анионные, катионные). Изобутилен отличается не только своей избирательностью, но и чрезвычайно высокой реакционной способностью по отношению к катионным агентам. Это проявляется во взрывной скорости полимеризации изобутилена даже в предельно доступной для постановки опыта низкотемпературной области, вплоть до -200°C . Единственное условие, которое для этого необходимо, — использование подходящей реакционной среды $[\text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, (\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и др.]. С другой стороны, оптимальные с точки зрения скорости и степени полимеризации условия, лежащие в основе промышленного синтеза полиизобутилена (см. стр. 247), ограничивают возможность получения сведений, необходимых для выяснения важных деталей механизма полимеризации. Последние становятся более доступными при исследовании процессов, протекающих с умеренной скоростью и с образованием продуктов невысокого молекулярного веса. На примере одного из таких процессов, а именно полимеризации изобутилена под действием комплекса трехфтористого бора с тяжелой водой, были получены данные, позволившие построить достаточно общую схему катионной полимеризации в системах неполярный мономер — комплексный инициатор. Изучение природы концевых групп и состава реакционной смеси по окончании полимеризации привело к заключению о следующем механизме реакций иницирования (III-18) и ограничения роста цепей (III-19):



По типу они совпадают с приведенными ранее уравнениями (III-5) и (III-14) соответственно. В результате участия комплексов, образующихся по реакциям (III-19а) и (III-19б), в актах иницирования и повторной передачи протона на противоион, весь дейтерий постепенно входит в состав полимерных цепей, а регенерированный комплекс приобретает вид $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В мягких условиях полимеризации изобутилена удается установить и кинетические зависимости. Это возможно при использовании инициаторов умеренной активности в углеводородной среде. В связи

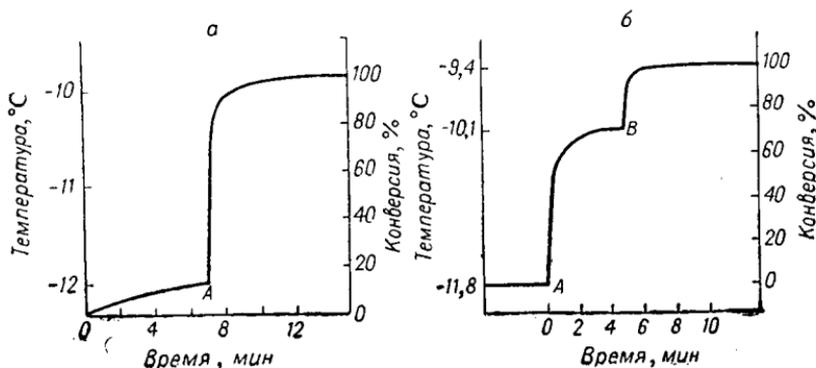


Рис. III-1. Термограмма полимеризации изобутилена в гептане при концентрации мономера 0,1 и TiCl_4 $8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [8]: a_* — исходная система мономер — AlBr_3 ($8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л); TiCl_4 введен в момент, отвечающий точке А; б — исходная система мономер — TiCl_4 ; AlBr_3 введен в два приема по $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (точки А и В).

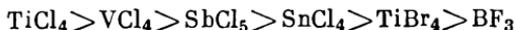
с особым механизмом иницирования представляют интерес изученные Марекком с соавторами системы на основе бромистого или иоди-стого алюминия, в которых полимеризация протекает в отсутствие оснований Льюиса. Для первой из них получено уравнение скорости полимеризации (k — суммарная константа скорости) [7]

$$v = k [M] [\text{AlBr}_3]^2 \quad (\text{III-20})$$

согласующееся со схемой иницирования:



Такой механизм генерирования активных центров является, по существу, частным случаем, отвечающим иницирующим системам, которые состоят из двух кислот Льюиса [см. уравнение (III-7)]. Сокаталитические эффекты, вызываемые второй кислотой Льюиса (см. стр. 107), иллюстрирует рис. III-1. Как следует из приведенной на нем термограммы, TiCl_4 существенно увеличивает скорость полимеризации процесса, иницированного бромистым алюминием. Аналогичное явление установлено для других галогенидов EX_n . Их активность как агентов, образующих иницирующие комплексы в комбинации с AlBr_3 , понижается в ряду:



В большинстве случаев для механизма образования иницирующих агентов действительным оказывается уравнение (III-8); уравнение (III-7) справедливо для системы AlBr_3 — TiBr_4 . Из смешанных галогенидов, образующихся по уравнению (III-8), наибольшая иницирующая активность установлена для соединений $\text{Al}_2\text{Cl}_n\text{Br}_{6-n}$ ($n = 1-5$)¹.

¹ Конечно, этот факт не исчерпывает вопроса о механизме самого акта иницирования, который пока не исследован. Наиболее вероятно, что такие смешанные галогениды действуют в реакциях иницирования в виде систем типа $[\text{EX}_n]^+ [\text{EX}_m]^-$.

Быстрые процессы образования высокомолекулярного полиизобутилена крайне трудно характеризовать в кинетическом отношении. Все же они могут дать полезную информацию, если исследовать зависимость общего выхода полимера и его молекулярного веса как функции реакционных условий. Из большого, но не всегда однозначно интерпретируемого материала мы привлечем данные, имеющие достаточно общее значение для процессов катионной полимеризации.

В гл. I был приведен ряд активности ионов карбония, основанный на структурных и электронных характеристиках этих агентов. Этот ряд не требует коррекций при сопоставлении свободных органических катионов. Определенные поправки необходимы при оценке относительной активности «связанных» катионов, в частности комплексов общего вида $EX_n \cdot RX'$, способных генерировать активные центры $R^+ [EX_n X']^-$. При взаимодействии таких инициаторов с мономером кроме относительной активности катионного компонента R^+ существенна относительная прочность его связи с анионом, изменение которой (при сохранении аниона постоянным) антипараллельно изменению активности R^+ . Иначе говоря, чем активнее катион, тем прочнее он связан со своим противоионом. Каков суммарный итог противоположного влияния этих двух факторов на иницирующую активность однотипных соединений, показывают результаты, полученные Кеннеди при исследовании полимеризации изобутилена в ряде систем $(C_2H_5)_2AlCl-CH_3Cl-RCl$, инициирующим комплексам в которых формально отвечает общая структура $R^+[(C_2H_5)_2AlCl_2]^-$. На рис. III-2 приведена зависимость относительного выхода полимера от природы катионов R^+ , расположенных в порядке убывания их реакционной способности.

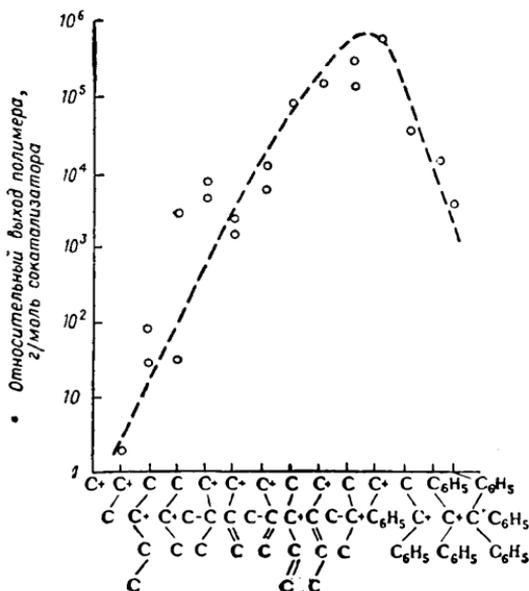


Рис. III-2. Активирующее действие соединений RCl на полимеризацию в системе изобутилен — $(C_2H_5)_2AlCl-CH_3Cl$ при $-50^\circ C$ [9]. (На абсциссе приведены скелетные структуры катионов R^+ .)

Максимальная активность свойственна комплексам, катионными компонентами которых являются *трет*-бутил и бензил, т. е. агенты R^+ , принадлежащие к числу более стабильных катионов. Таким образом, решающим для конечного результата в ряду комплексов с катионами от CH_3^+ до $(CH_3)_3C^+$ оказывается прочность связи ион — противоион.

Из сведений, которые можно почерпнуть при оценке зависимости молекулярного веса полиизобутилена от условий полимеризации, наиболее показателен температурный ход величины \bar{P} , позволяющий характеризовать разность энергии активации реакции роста и реакций ограничения роста цепей. Если исходить из уравнения (III-16), то эту разность можно записать в виде

$$\Delta E = E_2 - (E_3 + E_4 + E_4^*) \quad (III-22)$$

Относительная роль реакций (III-11) и (III-14) меняется не только при переходе от одной системы к другой, но и при изменении температурной области полимеризации в одной и той же системе. Это находит свое отражение в величинах ΔE , которые лежат в случае процессов катионной полимеризации изобутилена (как и других мономеров) в весьма широких пределах, захватывая также и отрицательные величины. Так, низкотемпературной ветви кривой Аррениуса (от -185 до -100 °C), характеризующей полимеризацию изобутилена под действием $AlCl_3$ в CH_2Cl , отвечает $\Delta E = -0,2$ ккал/моль. Заслуживает внимания то, что величина \bar{P} в этих условиях не зависит от концентрации мономера. Следовательно, в данном частном случае эта величина фактически равна k_2/k_4 [см. уравнение (III-16)]. С повышением температуры степень полимеризации становится чувствительной к концентрации мономера, а ΔE приобретает значение $-3,6$ ккал/моль [10]. Это обусловлено протеканием других (помимо передачи на мономер) реакций ограничения роста цепей.

Полимеризация стирола

Среди алкилпроизводных стирола положение, близкое к изобутилену, занимает α -метилстирол, легко образующий в катионных системах высокомолекулярные полимеры при низкой температуре. При полимеризации стирола такой результат достигается редко. Помимо приведенного на стр. 109 примера упомянем полимеризацию стирола в системах $SnCl_4 - (SO_2)_ж$ и $H_2SO_4 - CH_2Cl_2$ при -78 °C. Во всех трех случаях получены полимеры с молекулярным весом порядка $(0,5 \div 1) \cdot 10^5$.

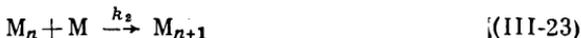
Что же касается более обычных для стирола случаев катионной полимеризации, приводящих к полимерам невысокого молекулярного веса, то и они представляют значительный интерес; именно на примере этих систем выполнено много ценных физико-химических исследований. Обратимся прежде всего к тем из полученных результатов, значение которых выходит за рамки специфики мономера.

Пока мы лишь бегло отмечали роль природы реакционной среды в процессах катионной полимеризации. Строгая кинетическая харак-

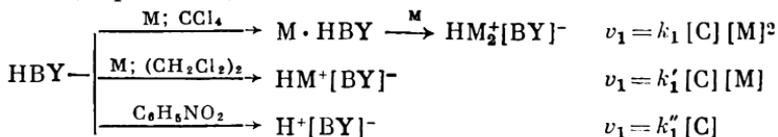
теристика этого явления получена на примере систем стирол — $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$, различающихся природой растворителя¹. Влияние этого фактора при прочих равных условиях отчетливо проявляется в порядках реакции по мономеру (k — суммарная константа скорости полимеризации) [11]:

Растворитель	CCl_4	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
Уравнение скорости реакции	$k [\text{C}][\text{M}]^3$	$k [\text{C}][\text{M}]^2$	$k [\text{C}][\text{M}]$

Если принять наиболее общее для реакции роста уравнение



то различие в порядках реакции по мономеру окажется функцией механизма инициирования, что поясняет схема:



Конечно, это простейший способ интерпретации установленных экспериментально эффектов², но он правильно отражает влияние полярности реакционной среды на способность исходного комплекса генерировать активные центры полимеризации. При низкой полярности растворителя сольватирующим агентом служит мономер³.

Вторая параллель, которую позволяют провести известные данные по полимеризации стирола, касается роли противоиона родственных инициаторов, а именно протонных кислот HClO_4 и H_2SO_4 . В сравнимых условиях (растворитель — дихлорэтан, температура 25 °C) полимеризация под действием HClO_4 протекает без кинетического обрыва с сохранением исходной активности реакционной смеси после исчерпания мономера. В случае H_2SO_4 достижение полной конверсии мономера требует определенной минимальной концентрации инициатора. Если она недостаточна, то полимеризация достигает некоторого предела, зависящего от $[\text{C}]$ (рис. III-3). Как отсюда следует, реакция (III-12) имеет для цепей $\text{M}_n^+[\text{HSO}_4]^-$ весьма существенное значение. Этот вывод однозначен, так как для цепей данного типа другие реакции кинетического обрыва невозможны. С другой стороны, такой вывод отнюдь не означает, что аналогичная реакция не имеет места в случае цепей $\text{M}_n^+[\text{ClO}_4]^-$. Напротив, ее протекание при полимеризации стирола под действием HClO_4 также

Иницирующим комплексом здесь является гидрат $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

² Например, при полимеризации в нитробензоле не исключено образование промежуточного комплекса инициатора с мономером. Это, однако, не влияет на порядок реакции, если стадия комплексообразования не является кинетически определяющей.

³ Сольватация мономером в неполярной среде приводит к иницированию при достаточной поляризуемости сольватируемого агента. Отсутствие такой способности ограничивает взаимодействие образованием устойчивого продукта присоединения соответствующего агента к двойной связи мономера. Один из примеров — гидрохлорирование стирола при действии HCl в углеводородной среде.

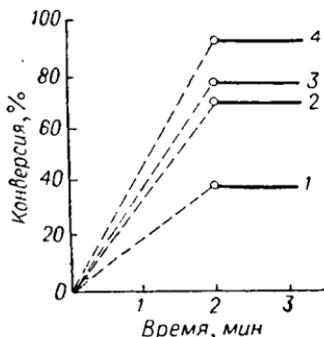


Рис. III-3. Кинетика полимеризации стирола под действием серной кислоты при 25 °C и концентрации мономера 0,174 моль/л в дихлорэтане [12].
Концентрация H₂SO₄: 1 — 0,41; 2 — 0,82; 3 — 1,23; 4 — 1,64 моль/л.

доказано, но образование полистирилперхлоратов M_nOSiO₃ кинетическим обрывом не является. Для пояснения этого обстоятельства остановимся на системе стирол — HClO₄ несколько подробнее. Она заслуживает внимания также в связи с обнаруженными впервые именно на ее примере своеобразными явлениями. Последние привели к представлению об особом механизме образования макромолекул, за которым укрепилось название псевдокатионной полимеризации.

Согласно концепции псевдокатионной полимеризации, сформулированной Плешем в 1964 г., образование макромолекул в некоторых катионных системах протекает под действием активных центров, которые не являются ни ионными парами, ни свободными ионами. Основанием для этого утверждения послужило несоответствие между УФ-спектрами и электропроводностью реакционных смесей, с одной стороны, и данными по кинетике полимеризации, с другой. Так, в системе стирол — HClO₄ — CH₂Cl₂ полоса поглощения 424 нм, которую ранее приписывали карбокатионной форме стирола, возникает лишь в момент завершения полимеризации. При введении новой порции мономера она мгновенно исчезает и вновь появляется после его полного израсходования. Аналогичные параллельные изменения наблюдаются для электропроводности системы κ (рис. III-4). Величина κ возрастает по окончании полимеризации, достигая некоторого предела, падает в результате введения новой порции мономера, снова возрастает до прежнего максимума и т. д. По Плешу, причина этих явлений состоит в протекании реакции роста через стадию образования перхлоратов, устойчивых только при избытке мономера:

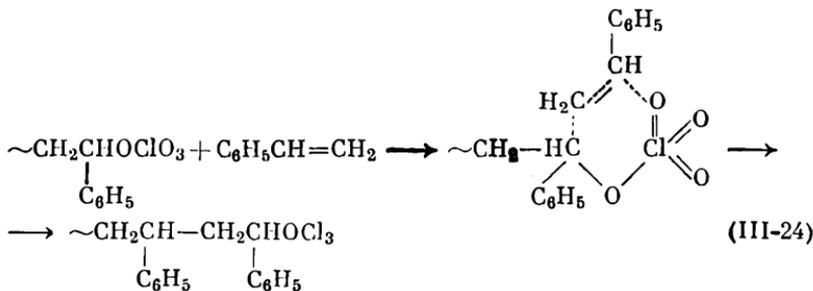
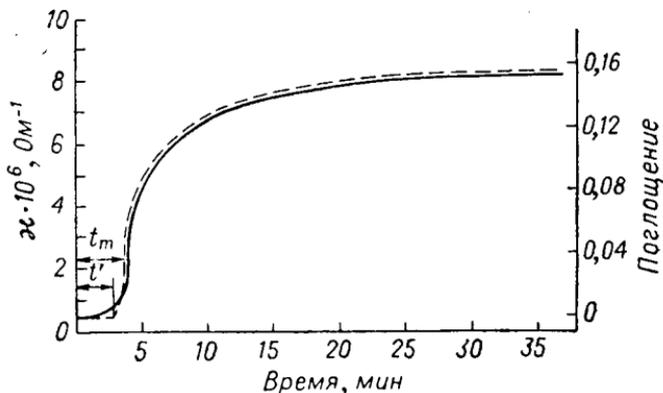


Рис. III-4. Изменение УФ-спектров поглощения полосы 424 нм (— — —) и электропроводности (—) в системе стирол— HClO_4 — CH_2Cl_2 [13].



В пользу такого механизма свидетельствуют факты полимеризации стирола под действием соединения $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OClO}_3$, а также, что особенно важно, нечувствительность процессов, отнесенных к псевдокатионным, к присутствию воды в концентрациях, превышающих концентрацию инициатора. Последнее установлено и для ряда других систем, кроме рассматриваемой (стирол— CF_3COOH — CH_2Cl_2 , *n*-метоксистирол— CF_3COOH — CH_2Cl_2 и др.). Как выяснилось позднее, полоса 424 нм относится не к растущим катионным цепям стирола, а к вторичным продуктам (см. стр. 132), что само по себе не опровергает механизма, отвечающего схеме (III-24).

В последующие годы система стирол— HClO_4 — CH_2Cl_2 была детально исследована Пеппером [14]. Сопоставление процессов полимеризации, проведенных в широком температурном интервале (рис. III-5), показывает, что различие в реакциях, иницированных HClO_4 и H_2SO_4 , исчезает в низкотемпературной области. Следовательно, при достаточно низкой температуре образование цепей M_nOClO_3 равносильно кинетическому обрыву. Полимеризация в этих условиях протекает под действием свободных ионов. Это следует из соответствия между изменением интенсивности полосы поглощения при 340 нм, относящейся к стирильному катиону [15], и кинетикой полимеризации, а также из действия буферного агента, в качестве которого был использован перхлорат тетрабутиламмония¹. Это соединение, существенно подавляющее полимеризацию при низкой температуре, практически не влияет на кинетику высокотемпературного процесса. О некотором вкладе свободных ионов в суммарный процесс при повышенной температуре свидетельствует бимодальный характер МВР образующихся полимеров, причем доля высокомолекулярной составляющей кривой МВР резко уменьшается в присутствии буфера.

По Пепперу, приведенные факты можно объяснить протеканием полимеризации в низкотемпературной области в основном на

¹ Константа диссоциации $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ в CH_2Cl_2 при -97°C имеет порядок 10^{-3} .

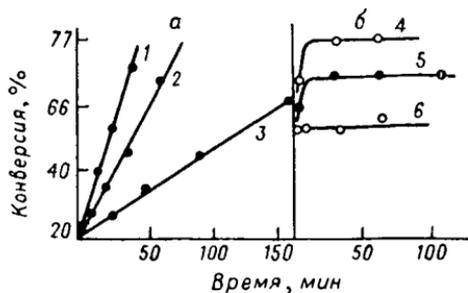
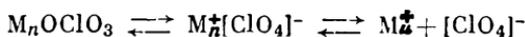


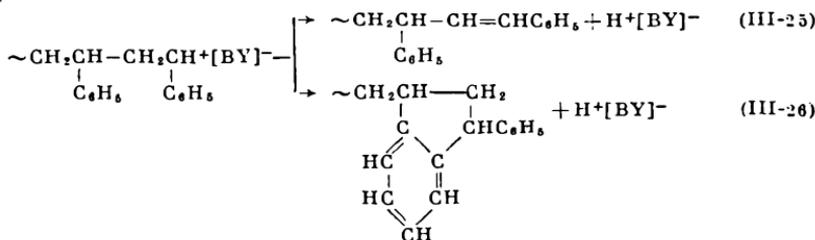
Рис. III-5. Кинетика полимеризации в системе стирол— HClO_4 — CH_2Cl_2 при 0°C (а) и 97°C (б); концентрация мономера $0,435$ моль/л [14]. Концентрация инициатора $[\text{C}] \cdot 10^2$: 1 — $0,41$; 2 — $0,25$; 3 — $0,09$; 4 — $7,0$; 5 — $5,6$; 6 — $3,5$ моль/л.

свободных ионах и при повышенной температуре преимущественно на ионных парах, находящихся в равновесии с перхлоратами:



Перхлораты рассматриваются при этом как неактивные агенты, являющиеся лишь источником возникновения ионных пар. Последнее заключение трудно, однако, считать безоговорочным из-за уже отмеченной нечувствительности полимеризации в данной системе при повышенной температуре к присутствию воды. Это обстоятельство легче согласовать с представлением о способности соединений M_nOClO_3 к непосредственному участию в реакции роста.

Обращаясь к реакциям передачи протона на противоион или мономер, характерным для большинства процессов катионной полимеризации стирола и его производных, следует отметить своеобразие этих актов, присущее мономерам ароматического ряда. Оно состоит в параллельном протекании реакций, аналогичных приведенным ранее (образование ненасыщенных концевых звеньев в макромолекуле), и внутримолекулярной циклизации с образованием фенилиндановых циклов:



Реакция (III-26), являющаяся внутримолекулярным алкилированием ароматического ядра, которое гладко протекает под действием катализаторов Фриделя — Крафта (т. е. одной из групп катионных инициаторов), может рассматриваться как частный случай не затронутого еще нами типа передачи цепи на ароматические соединения. Такие акты, описываемые в общем виде уравнением



(где Ar — арил), протекают в заметной степени с агентами ArH , содержащими достаточно подвижные H -атомы. Если, например, принять относительную активность толуола C_7 в реакции (III-27)

ТАБЛИЦА III-2

Относительные константы ограничения роста цепи в некоторых катионных системах [17]

Мономер	Инициатор	Растворитель	Температура, °C	$[C_M] \cdot 10^3$	$(k_3/k_2) \cdot 10^3$
Стирол	TiCl ₄ · H ₂ O BF ₃	Бензол — дп-хлорэтан, (объемное отношение 1:1)	30	53	15,0
			30	5,8	8,0
Изобутилен	SnCl ₄ · CCl ₃ COOH SnCl ₄ · CCl ₃ COOH	Гексан CH ₂ Cl ₂	-50	1,7	0,08
			-50	3,6	0,06

с полистирольной растущей цепью за единицу, то придем к следующим характеристикам для других ароматических соединений [16]:

	C_T/C_{Ar}		C_T/C_{Ar}
Толуол	1	Фенантрен	5,1
<i>п</i> -Ксилол	1,2	<i>м</i> -Ксилол	15,2
Нафталин	4,2	Антрацен	50,0

Константа передачи цепи на толуол в смешанном растворителе CCl₄ — C₆H₅NO₂ при 0 °C имеет порядок 10⁻².

Данные о других константах ограничения роста цепи, рассчитанных по уравнению III-16 для некоторых случаев катионной полимеризации стирола и изобутилена, приведены в табл. III-2.

Структурные характеристики неполярных полимеров, образующихся в катионных системах

Реакции полимеризации, рассмотренные в предыдущих разделах, представляют ограниченный интерес в связи с проблемой регулирования структуры цепи. Для изобутилена образование регулярно построенных макромолекул является следствием структуры самого мономера, которая исключает какие-либо нарушения в этом смысле; различия типа изо- и синдиотактического строения здесь невозможны, отклонение от принципа «голова — хвост» крайне невыгодно в энергетическом отношении. Стирол образует в катионных системах атактические полимеры, и лишь α -метилстирол и некоторые его производные проявляют существенную тенденцию к образованию стереорегулярных полимеров (табл. III-3).

С точки зрения чувствительности макромолекул к условиям проведения их синтеза показательна полимеризация высших олефинов изостроения (см. стр. 102). Благодаря эффектам, установленным впервые на примере 3-метилбутена-1 (Кеннеди, 1962 г.) и далее на ряде других мономеров аналогичного строения, эти процессы выделились в самостоятельную область изомеризационной полимеризации, продолжающую обогащаться новыми данными.

Наряду с фактом образования изомеризованных звеньев в соответствующих макромолекулах, причем звеньев несуществующих

ТАБЛИЦА III-3
Микроструктура полимеров ряда α -метилстирола [18]
Температура полимеризации -78°C .

Мономер	Инициатор	Растворитель	Содержание последовательностей, %		
			синдио	гетеро	изо
α -Метилстирол	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Гексан — хлороформ (7:3)	81	19	0
		TiCl_4 CH_2Cl_2	92	6	2
<i>n</i> -Метил- α -метилстирол	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Гексан — хлороформ (7:3)	94	6	0
		$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ TiCl_4	67	24	9
<i>n</i> -Метоксид- α -метилстирол	TiCl_4	Гексан	91	7	2
		CH_2Cl_2	91	7	2
<i>n</i> -Хлор- α -метилстирол	TiCl_4 AlCl_3	CH_2Cl_2	83	13	4
		CH_2Cl_2	90	10	0

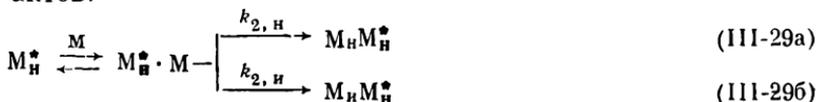
мономеров¹ (это привело к появлению любопытного термина полимер «мономера-призрака»), заслуживает внимания зависимость направления реакции от экспериментальных условий, в особенности от температуры. В простейшем представлении конкуренцию реакций роста с закреплением в цепи неизомеризованных M_n и изомеризованных M_n звеньев определяет отношение $k_2[M]/k_n$ в соответствии со схемой:



Чувствительность строения макромолекулы к концентрации мономера действительно обнаружена при полимеризации 3-метилбутена-1, но она наблюдается только в ограниченной температурной области. Это показывают данные, полученные для системы $\text{AlCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ [19]:

Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	-115	-80
Содержание изомеризованных звеньев в полимере, %		
при $[M] = 1,5$ моль/л	100	13
при $[M] = 10,3$ моль/л	94	13

Такой результат вполне объясним протеканием реакции роста при более высокой температуре через стадию комплексобразования [см. уравнение (II-47)] и, следовательно, конкуренцией мономолекулярных актов:



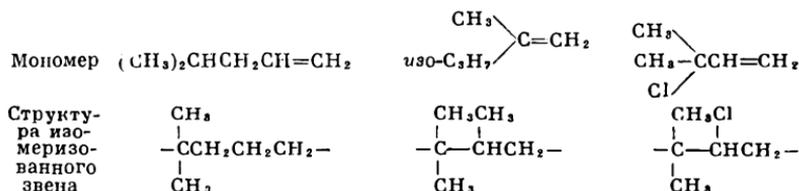
¹ Формально изомеризованным звеньям отвечают циклические

мономеры, например, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ структуре звена $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ характерной для 3-метилбутена-1.

Условие независимости строения полимера от концентрации мономера запишется при этом в виде равенства $M_n/M_n = k_{2,n}/k_{2,n}$. На примере того же мономера установлено влияние природы противоиона на отношение M_n/M_n в полимере. Показательна в этом смысле разность энергий активации, полученная из температурного хода микроструктуры полимеров в интервале от 10 до -100°C и отражающая конкуренцию двух возможных направлений реакции роста в разных системах [19]:

Система	$\text{AlCl}_3\text{—C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{AlBr}_3\text{—CH}_3\text{Br}$	$\text{AlBr}_3\text{—C}_5\text{H}_{12}$
E , ккал/моль	0,5	1,3	1,5

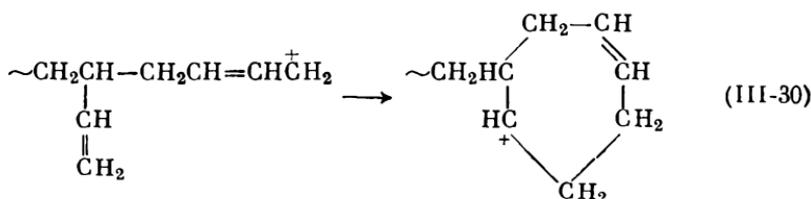
Подробный анализ рассмотренных выше явлений был бы преждевременным, тем более что изомеризационные эффекты, установленные для других мономеров, исследованы не столь детально. Ограничимся поэтому несколькими примерами, показывающими, что помимо гидридного сдвига (см. уравнение (III-2) возможны более сложные акты изомеризации, общность которых можно видеть в образовании наиболее устойчивых карбониевых компонентов растущих цепей [19]:



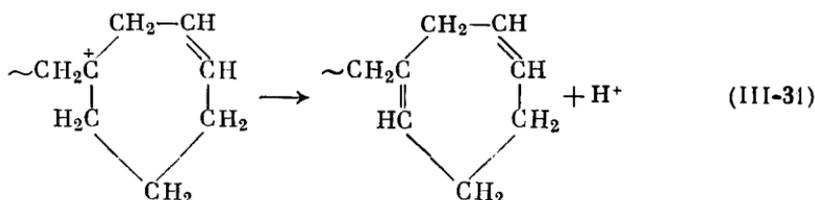
Обычно более полную информацию о влиянии различных факторов на механизм формирования структуры цепи в ионных системах дает полимеризация мономеров диенового ряда. Это относится как к анионной полимеризации, так и к системам на основе переходных металлов (см. гл. V). Катионная полимеризация диеновых углеводородов, напротив, отличается сравнительно малой чувствительностью к природе конкретного инициатора и реакционной среды. Общей чертой этих процессов, четко установленной при полимеризации бутадиена и изопрена под действием различных катионных агентов, является образование полимеров, полностью свободных от звеньев 1,4-*цис*- и построенных в основном (на 75—90%) из звеньев 1,4-*транс*. Изменения, наблюдающиеся при переходе от одних условий к другим, недостаточно велики для использования их в целях интерпретации соответствующих явлений. Поэтому в данном случае уместна постановка вопроса обратная той, которая оправдывается применительно к анионной полимеризации, а именно: в чем причина практического постоянства структурных эффектов, свойственных различным системам диеновый мономер — катионный инициатор.

При попытке ответить на этот вопрос необходимо учитывать, что полимеры диеновых углеводородов, образующиеся при катионном иницировании, характеризуются низким молекулярным весом,

значительной разветвленностью и пониженным (обычно на 25—50%) против теоретического содержанием ненасыщенных связей. Известна также способность готовых полимерных цепей диенов взаимодействовать с катионными агентами, что сопровождается уменьшением ненасыщенности макромолекул и появлением циклических структур в их составе. Следовательно, процессы катионной полимеризации диенов осложнены вторичными актами взаимодействия растущих цепей с ненасыщенными звеньями макромолекулы; для этих актов возможен как моно-, так и бимолекулярный механизм. Более высокая реакционная способность винильных и изопропенильных (в случае полиизопрена) двойных связей по сравнению со связями звеньев 1,4 делает вероятным преимущественное участие в таких вторичных актах именно боковых групп полиеновых цепей по типу:



Продукту реакции (III-30) можно приписать способность не только к росту, но и к изомеризации по принципу гидридного сдвига с образованием сильно экранированного третичного иона карбония; для последнего реакция роста менее вероятна, чем стабилизация:



С этой точки зрения понижение ненасыщенности, степень которой зависит от условий полимеризации, искажает отношение звеньев (в данном случае 1,2/1,4), свойственное собственно реакции роста. Следовательно, реакции типа (III-30) способны завуалировать специфичность той или иной иницирующей системы, даже если в действительности она проявляется. О принципиальной способности катионных активных центров к стереоспецифическому действию свидетельствуют факты, относящиеся к ненасыщенным простым эфирам.

Полимеризация ненасыщенных простых эфиров

При обсуждении механизма образования макромолекул в анионных системах были отдельно рассмотрены процессы полимеризации неполярных и полярных мономеров. Поводом для этого послужила большая роль побочных реакций в случае полярных

мономеров, существенно отражающаяся на общем течении соответствующих процессов. Специфика такого рода процессам катионной полимеризации полярных ненасыщенных мономеров отнюдь не свойственна. Тем не менее ненасыщенные простые эфиры заслуживают самостоятельного рассмотрения прежде всего как группа соединений, к которой относится большой круг конкретных мономеров. Это позволяет с большей объективностью, чем в других случаях, оценить влияние структурных характеристик мономера на его поведение в катионных системах. Кроме того, реакциям полимеризации ненасыщенных простых эфиров присущи индивидуальные черты, связанные со строением как самих мономеров, так и отвечающих им растущих цепей.

Помимо простых виниловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, которые уже в течение длительного времени являются предметом детальных исследований, в настоящем разделе будут затронуты алкениловые эфиры $\text{RCH}=\text{CHOR}$ и диалкоксиэтилены $\text{ROCH}=\text{CHOR}$. Последние две группы мономеров, изученные в несравненно меньшей степени, интересны как редкие примеры симметричных дизамещенных этилена, проявляющих значительную активность в процессах полимеризации.

К числу ненасыщенных полярных мономеров, способных к катионной полимеризации, относятся также гетероциклические соединения, содержащие двойную связь в боковой цепи или в цикле. Некоторые из них будут упомянуты в гл. IV.

Строение и реакционная способность мономеров

В ряду ненасыщенных ациклических мономеров простые эфиры занимают по способности к катионной полимеризации первое место. Применительно к ряду активности



этот вывод из экспериментальных данных согласуется с результатами квантовохимических расчетов, т. е. с возрастанием суммарного отрицательного заряда и его π -компонента на β -C-атоме мономера в указанной ранее последовательности (стр. 102). По-видимому, в пределах всей группы соединений $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ существует аналогичная корреляция, в пользу чего свидетельствует увеличение относительной активности простых виниловых эфиров с возрастанием электронодонорных свойств заместителей R. Показательна в этом отношении линейная зависимость между индукционными константами Тафта σ^* , характеризующими группы R, и величинами $1/r_1$, установленными при катионной сополимеризации бутилвинилового эфира M_1 с различными мономерами $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ (рис. III-6). Столь простая связь между статическими электронными характеристиками изолированных молекул мономеров и их относительной реакционной способностью в реальных катионных системах в известной мере сохраняется при переходе к 1,2-диалкоксизамещенным этилена, проявляющим себя как более активные мономеры при

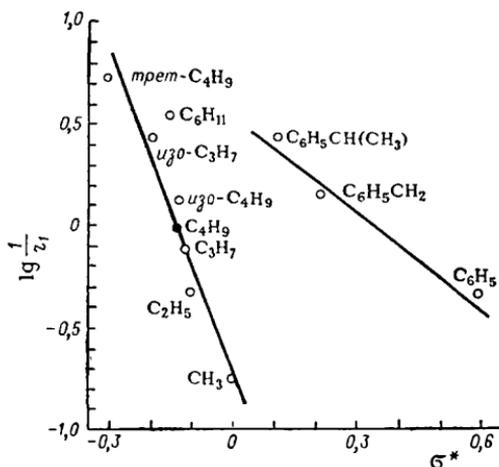
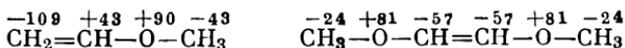
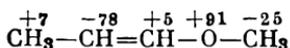


Рис. III-6. Зависимость логарифма относительной реакционной способности простых виниловых эфиров $\text{ROCH}=\text{CH}_2$ по отношению к $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{u30-C}_4\text{H}_9)$ от константы Тафта [20].

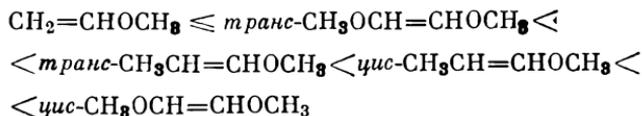
сополимеризации с виниловыми эфирами. Этот факт можно согласовать с увеличением суммарной нуклеофильности двойной связи при введении второго электронодонорного заместителя, что иллюстрируют электронные структуры двух следующих мономеров (приведены π -компоненты зарядов) [1]:



Такая корреляция, однако, отсутствует в случае метилпропенилового эфира, распределение π -электронной плотности в котором приведено ниже:

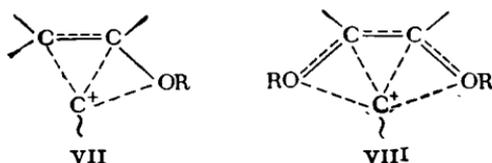


Несмотря на наименее благоприятную для взаимодействия с катионными активными центрами электронную характеристику, этот мономер занимает промежуточное положение между двумя предыдущими, как показывает ряд активности, полученный при сополимеризации рассматриваемых соединений под действием эфирата фтористого бора [21]:



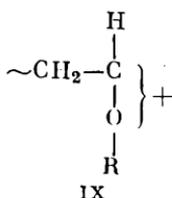
Такая последовательность заслуживает особого внимания в связи с хорошо известным фактом существенного понижения склонности ненасыщенных мономеров к полимеризации при введении второго заместителя в β -положение. Для интерпретации противоположного эффекта в случае мономеров $\text{ROCH}=\text{CHOR}$, который, как можно видеть на примере сополимеризации этилвинилового эфира с 1,2-диэтоксиэтиленом, весьма значителен (рис. III-7), привлекают представление об участии алкоксигрупп в образовании промежуточных комплексов с электрофильными активными центрами [21]. С этой

точки зрения определяющим моментом при отборе мономеров в процессе сополимеризации является более высокая основность диалкоксипроизводных по сравнению с виниловыми эфирами, которая не только компенсирует дополнительные пространственные затруднения, но и способствует донорно-акцепторному взаимодействию.



Заметим, что в таких комплексах атомы кислорода выполняют функцию *n*-доноров; σ -компоненты соответствующих зарядов являются отрицательными.

Подобный подход, согласующийся с повышенной реакционной способностью *цис*-форм мономеров $ROCH=CHOR$, неприменим, однако, к мономерам $RCH=CHOR$, не имеющим явных преимуществ перед виниловыми эфирами. То обстоятельство, что такие преимущества все же проявляются в процессах сополимеризации, следует приписать большой роли динамических эффектов, в частности поляризуемости мономера при его сближении с активным центром. Заметим, что при их оценке, которая применительно к рассматриваемому случаю пока не может быть выполнена, необходимо в числе других факторов учитывать своеобразие растущих цепей, отвечающих ненасыщенным простым эфирам. Оно состоит в распределении положительного заряда активных центров между концевым углеродным и соседним с ним кислородным атомом; для виниловых эфиров это отражает структура



Согласно квантовохимическим расчетам, относящимся к различным катионам данного типа, доли зарядов, приходящиеся на

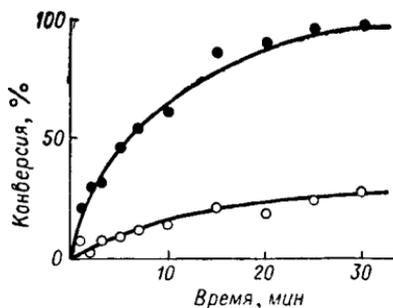
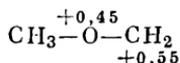
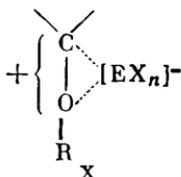


Рис. III-7. Скорость расходования *цис*-1,2-диоксипропана (●) и этилвинилового эфира (○) при их сополимеризации под действием $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л инициатора — эфирата фтористого бора в толуоле при -78°C и концентрации этилвинилового эфира 10 объемн. % (объемное отношение $M_1 : M_2 = 1$) [21].

С- и О-атомы, весьма близки друг к другу. Например, в метоксиметильном катионе, моделирующем концевое звено растущей цепи метилвинилового эфира, положительный π -заряд распределен так [22]:



Аналогичные результаты получены для других катионов $(\text{CH}_3-\text{O}-\text{CHX})^+$. Несмотря на то, что расчеты проведены для свободных изолированных ионов, основной вывод из них (сопоставимость долей положительного π -заряда на С- и О-атомах) сохраняется и для ионных пар. Поле противоиона способно заметно повлиять на абсолютную величину катионного компонента ионной пары, но не на его распределение. Поэтому для рассматриваемых ионных пар (которые во многих процессах полимеризации ненасыщенных эфиров являются основной формой существования активных центров) наиболее вероятны структуры типа X. Они и должны служить основой



для построения динамических моделей.

Конечно, динамические эффекты имеют определенное значение в любом акте роста. Их относительная роль остается, однако, скрытой, если направление этих эффектов качественно совпадает с изменением статических характеристик рассматриваемого ряда мономеров; с такими случаями мы [встречались в предшествующем изложении.

Механизм полимеризации

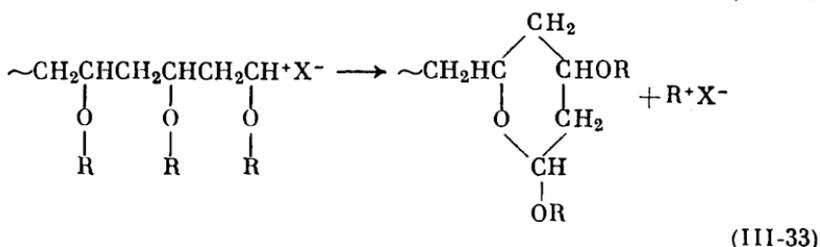
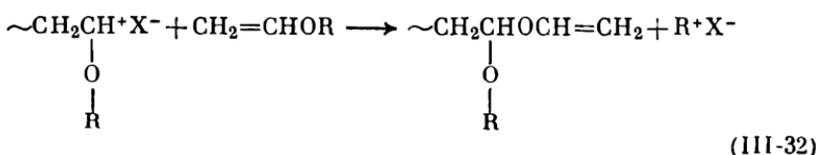
Основные сведения о механизме полимеризации ненасыщенных алкоксисоединений получены при изучении простых виниловых эфиров. Благодаря сильно выраженному нуклеофильному характеру двойной связи они проявляют способность к полимеризации под действием практически любых катионных инициаторов, в том числе таких относительно малоактивных, как FeCl_3 . Возрастание реакционной способности мономеров $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ с повышением электронодонорных свойств заместителей R, отчетливо проявляющееся в процессах сополимеризации (см. рис. III-6), существенно отражается и на предельно достижимых молекулярных весах полимеров. Они сравнительно невысоки для низших представителей этого ряда (порядка 10^4), но при благоприятных условиях могут достигать весьма высоких значений для таких мономеров, как бутилвиниловые эфиры (до 10^6). Образованию высокомолекулярных полимеров способствует проведение полимеризации при низкой температуре в неполярных средах.

ТАБЛИЦА III-4

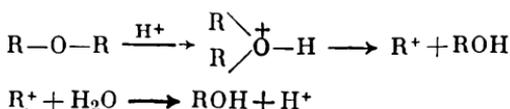
Относительные константы реакций ограничения роста цепи при полимеризации в системах $\text{CH}_2=\text{CHOR}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [17]

R	Растворитель	Температура, °C	$C_M \cdot 10^3$	$(k_3/k_2) \cdot 10^3$
CH ₃	CHCl ₃	-20	2,3	1,4
		-50	0,6	1,2
C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₄	-50	0,2	0,1
		-50	0,6	0,5
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₄	-50	1,2	0
		-78	0,2	0

Реакциями, ограничивающими рост цепи полиэфигов, являются передача на мономер и мономолекулярный обрыв, сопровождающийся отщеплением активного катионного агента. По механизму эти акты отличаются от описанных на стр. 110. Сопоставление относительных констант k_3/k_2 и C_M , рассчитанных с помощью уравнения (III-17) с данными, характеризующими природу и содержание концевых групп в полимерах, приводит к следующим схемам для указанных выше реакций (X^- — противоион):



Обе реакции протекают через промежуточное образование оксониевых ионов за счет O-атома мономера в первом случае и звена растущей цепи — во втором. Подобные акты приняты как промежуточные стадии кислотного расщепления простых эфиров:



Представление об относительной роли реакций (III-32) и (III-33) дают константы, приведенные для некоторых из исследованных систем в табл. III-4.

Большинство кинетических исследований по полимеризации простых виниловых эфиров проведено при использовании в качестве инициаторов комплексов на основе кислот Льюиса, а также иода.

Для скорости этих процессов получены уравнения (III-34) и (III-35) соответственно:

$$v = k [M]^2 [C] \quad (\text{III-34})$$

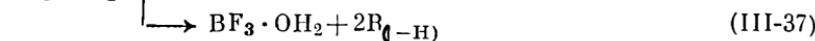
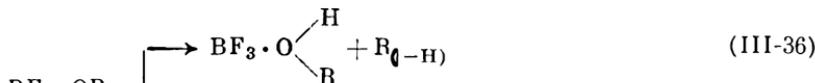
$$v = k [M] [C]^2 \quad (\text{III-35})$$

Причины, обуславливающие второй порядок реакции полимеризации по иоду, уже рассматривались (см. стр. 108). Различие в порядках по мономеру в процессах, описываемых уравнениями (III-34) и (III-35), объясняют кинетические схемы, изложенные в гл. I.

Обратимся к следующему интересному обстоятельству, значение которого, возможно, распространяется не только на рассматриваемые мономеры.

Как хорошо известно, к числу эффективных катионных инициаторов принадлежат различные комплексы $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$, где R — этил, пропил, бутил и др. Поэтому естественным было допущение, что мономеры $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ также могут выполнять функцию сокатализатора. От такого представления, которое являлось общепринятым до 1964 г., вынудили отказаться результаты тщательного исследования системы бутилвиниловый эфир — BF_3 — гексан. Они продемонстрировали необходимость присутствия дополнительного сокатализатора (в частности, воды) для образования иницирующего комплекса [23]. Этот факт, не получивший пока объяснения, свидетельствует о принципиальном различии в поведении комплексов кислот Льюиса с насыщенными и ненасыщенными простыми эфирами.

Можно попытаться связать такое различие с эффектом расщепления насыщенных простых эфиров под действием кислот Льюиса, сравнительно недавно установленным на примере фтористого бора. Как показано, даже при -80°C комплексы $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ подвергаются спонтанному расщеплению, описываемому уравнениями [24]:

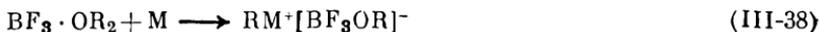


где $\text{R}_{(-\text{H})}$ — олефин, отвечающий алкилу R¹. Поэтому не исключено, что при использовании в качестве инициаторов комплексов типа $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ действительными иницирующими агентами являются не они сами, а способные к протонизации продукты реакций (III-36) и (III-37). При справедливости этого допущения пассивность виниловых эфиров как сокатализаторов можно было бы объяснить неспособностью комплексов $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{R})\text{CH}=\text{CH}_2$ к аналогичным превращениям; они должны были бы привести либо к образованию комплексов BF_3 с виниловым спиртом (что невозможно), либо

¹ В конечных продуктах были обнаружены полимеры олефинов — пропилена и бутилена — в случае комплексов BF_3 с дипропиловым и дибутиловым эфирами соответственно.

к отщеплению Н-атома от винильной группы с образованием ацетилена (что крайне маловероятно).

Предложенному механизму иницирования, конечно гипотетическому, не противоречат известные данные, полученные еще в 1959 г. при полимеризации изобутилвинилового эфира под действием меченого инициатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(^{14}\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Такое изучение было предпринято для проверки обоснованности механизма иницирования, отвечающего уравнению:



Содержание ^{14}C в полимере, полученном полимеризацией в пропане при -75°C , составило всего 0,7% от теоретического количества, отвечающего непосредственному иницированию (III-38) [25]. Все же обнаружение меченых С-атомов в некоторой доле макромолекул, полученных под действием указанного инициатора, до настоящего времени используется как единственное экспериментальное доказательство иницирования по уравнению (III-38). Малую величину этой доли принято приписывать интенсивному протеканию реакций ограничения роста цепи, которые, с данной точки зрения, ответственны за образование 99% макромолекул. Оснований для подобного вывода недостаточно¹. Поэтому должна приниматься во внимание и другая интерпретация изложенных фактов: преимущественное протонное иницирование под действием вторичных комплексов.

Стереорегулирование

Возможность направленного синтеза стереорегулярных макромолекул была впервые обнаружена именно на примере простых виниловых эфиров. Еще в 1947 г. Шильдкнехт установил существенные различия в свойствах полимеров изобутилвинилового эфира, полученных под действием эфирата фтористого бора в гомогенной среде при -40°C (I) и в гетерогенной среде при -75°C (II):

	I	II
Консистенция полимера	Каучуко-подобный	Не эластичный
Кристалличность (рентгеноструктурный анализ)	Аморфный	Кристаллический
Твердость по Шору (шкала А-2) при 25°C	12—25	60—80
Растворимость в углеводородах при 60°C	Растворимый	Нерастворимый

¹ Результаты работы [25] не могут быть использованы для детального анализа рассматриваемого вопроса. В частности, невозможно извлечь дополнительную информацию из данных по суммарному отношению $[\text{M}]/[\text{C}]$ (равному 25) и среднечисленному молекулярному весу полимера (46 000), так как инициатор вводился в реакционную смесь постепенно в течение длительного времени. Столь высокое значение \bar{M} свидетельствует лишь об очень малом использовании инициатора, что, по-видимому, обусловлено завершением полимеризации до введения всего его количества.

ТАБЛИЦА III-5

Микроструктура полимеров α -метилизобутилвинилового эфира, полученных в толуоле при -78°C [26]

Инициатор	Содержание последовательностей, %		
	изо	гетеро	синдио
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	81	13	6
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	70	15	15
FeCl_3	64	23	13
SnCl_4	58	27	15
I_2	58	28	14

Примечание. Данные ЯМР, рассчитанные по триадам.

ТАБЛИЦА III-6

Микроструктура полимеров изобутилвинилового эфира, полученных под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при -78°C [26]

Растворитель	Содержание последовательностей, %		
	изо	гетеро	синдио
Толуол	69	26	5
Толуол— CH_2Cl_2			
50 : 4	63	32	5
32 : 14	59	28	13
20 : 25	32	51	17
5 : 40	21	51	28

Примечание. Данные ЯМР, рассчитанные по триадам.

Первоначально эти различия ошибочно связывали с характером фазового состояния реакционной смеси, но уже тогда справедливо приписывали пространственной однородности построения цепи кристаллического полимера; позднее для него была установлена изотактическая структура. В настоящее время полимеры ненасыщенных простых эфиров принадлежат к числу наиболее изученных в структурном отношении объектов. Результаты многочисленных исследований позволили выявить влияние различных факторов на тип построения цепей полиэфиров, в частности, природы инициатора (табл. III-5), реакционной среды (табл. III-6) и заместителя R в мономере; ниже указано содержание изотактических последовательностей (в %) в полимерах, образующихся в системах $\text{CH}_2=\text{CHOR}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — толуол при -78°C [27]:

CH_3	82
<i>трет</i> - C_4H_9	76
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	94

Примечание. Данные ЯМР, рассчитанные по диадам.

Гетерогенность системы может быть сопутствующим фактором, благоприятно отражающимся на регулярности построения цепи, но обязательным условием это не является. Специальные эксперименты, поставленные в условиях постепенного нарушения гомогенности реакционной смеси в ходе полимеризации, не привели к обнаружению изменения микроструктуры полимеров с конверсией.

В различных вариантах (не более чем предположительных¹) трактовки механизма стереорегулирования при катионной полимеризации ненасыщенных эфиров фигурирует один общий элемент, непосредственно вытекающий из экспериментальных фактов. Он сводится к заключению о том, что активные центры рассматриваемых процессов являются связанными по типу ионных пар. На это указывает существенная зависимость микроструктуры цепи от природы исходного инициатора и нарушение эффекта стереоспецифичности при повышении полярности реакционной среды, ослабляющей связь катионного компонента растущей цепи с противоионом. Отсюда, однако, не следует, что к данному случаю применимы соображения о функции противоиона, которые привлекались при обсуждении стереорегулирования в анионных системах (см. гл. II). Даже если допустить промежуточное образование комплексов мономера с отрицательно заряженным противоионом (что, в принципе, не исключено при условии обмена лигандами или повышения координационного числа центрального атома), то при этом потребуются дополнительные допущения для интерпретации эффектов стереорегулирования. Они состоят в постулировании преориентации мономера на этой стадии и, что особенно важно, плавного перехода ориентированной молекулы мономера в состав растущей цепи.

Более вероятна роль противоиона как компонента растущей цепи, определяющего геометрические параметры активных центров. Влияние таких параметров, недостаточное для обеспечения стереоспецифических эффектов при катионной полимеризации стирола, становится заметным в случае α -метилстирола и весьма значительным для ненасыщенных простых эфиров. Это может быть обусловлено участием алкоксигрупп мономера в ориентации относительно ионной пары, а также с особым типом катионных растущих цепей олиоэфиров (см. структуры VII—X).

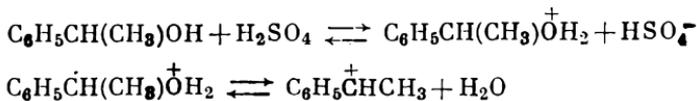
Стереорегулярные полимеры простых виниловых эфиров представляют интерес и как исходные продукты синтеза стереорегулярных полимеров винилацетата (ПВА) и винилового спирта (ПВС). Соответствующие реакции в цепях полимеров — единственный путь для стереоспецифического синтеза ПВА и ПВС. Радикальная полимеризация винилацетата, являющаяся уникальным методом получения ПВА (и далее ПВС), приводит лишь к атактическим полимерам. Количественному осуществлению подобных реакций в цепях способствует использование простых полиэфиров с наиболее легко

¹ В их число входит представление об оксониевой форме растущей цепи, которая возникает вследствие внутримолекулярной циклизации (см. стр. 127).

отщепляемыми заместителями. С этой точки зрения подходящими исходными объектами являются полимеры бензилвинилового спирта, которые могут быть получены в изо- и синдиотактической формах.

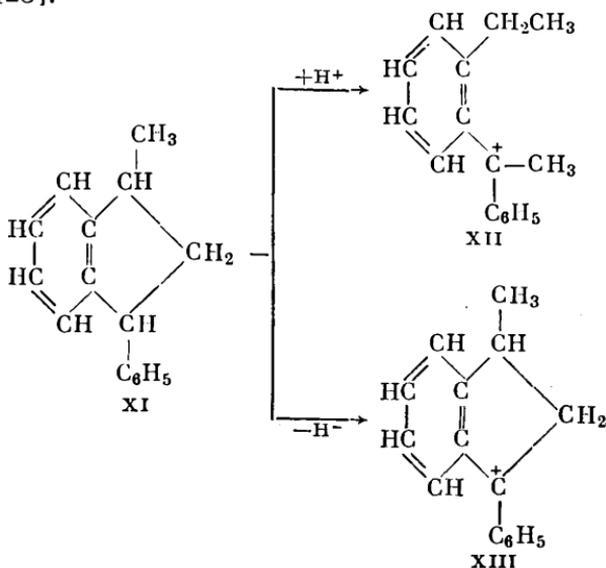
Константы роста в процессах катионной полимеризации

В предшествующих разделах мы ограничились приведением относительных констант, характеризующих акты ограничения роста цепей в некоторых из рассмотренных процессов. Литература устанавливает также данными об абсолютных константах реакции роста в различных катионных системах. Тем не менее вопрос о том, можно ли этим величинам придавать такой смысл, составляет предмет серьезной дискуссии. Это обусловлено отсутствием безоговорочной достоверности использованных в соответствующих расчетах значений концентрации активных центров, которые в процессах катионной полимеризации крайне редко поддаются непосредственному экспериментальному определению. Применение к этим случаям методики, пригодной для исследования анионных активных центров, затруднено следующими обстоятельствами. Прежде всего, четкие спектроскопические характеристики растущих цепей катионной природы, как правило, не обнаруживаются. Полосы поглощения в ультрафиолетовой области, свойственные соответствующим реакционным смесям, обычно относятся к различным побочным продуктам, а не к активным центрам реакции роста. Прежние заключения по этому поводу подверглись в последние годы пересмотру в связи с рядом новых данных, которые привели к необходимости существенно прокорректировать принятое ранее отнесение полос. Один из примеров — катион, отвечающий стиролу, которому приписывали определенную полосу поглощения, обнаруживаемую в катионных системах, включающих стирол, а также в реакционной смеси 1-фенилэтиловый спирт — серная кислота (около 430 нм). Основанием для этого служила возможность образования стирильного катиона по схеме:



К концу 60-х годов выяснилось, что эти полосы относятся к вторичным продуктам превращения стирильных катионов. Такой вывод получен при изучении спектров (УФ и ЯМР) различных катионных производных модельных соединений, в частности 1-метил-3-фенилиндана (XI), строение которого отвечает концевым группам, образующимся при мономолекулярной дезактивации полистирольных цепей (см. стр. 118). В кислой среде метилфенилиндановый цикл подвергается параллельным реакциям протонизации и отщепления гидрид-иона, приводящим к возникновению катионов XII и XIII,

которым свойственны полосы поглощения 434 и 415 нм соответственно [28]:



Другое затруднение состоит в определении форм существования катионных активных центров. Необходимые для выбора между ионами и ионными парами электрохимические характеристики карбониевых растущих цепей отсутствуют. Они известны для некоторых трифенилметильных солей, в случае которых порядок констант диссоциации K_d в обычных для катионной полимеризации средах ($\epsilon = 10 \div 17$) составляет $10^{-5} - 10^{-4}$. Можно лишь предполагать, что у растущих цепей с концевыми звеньями типа $\sim\text{CH}_2-\text{CH}^+\text{A}^-$

|
X

склонность к диссоциации понижена из-за меньшей пространственной затрудненности в контакте иона с противоионом. Это соображение принято во внимание в теоретическом анализе Плеша [29] относительной роли ионных пар и свободных ионов в катионных системах. Отправным моментом служит схема, приведенная при обсуждении анионной полимеризации (см. стр. 62), которая применительно к данному случаю запишется следующим образом:



Приняв первый порядок реакций роста по каждому из реагентов, для скорости этих реакций на ионных парах v' и свободных ионах v'' получим уравнения:

$$v' = k' [\text{M}^+\text{A}^-] [\text{M}] \quad (\text{III-40})$$

$$v'' = k'' [\text{M}^+] [\text{M}] \quad (\text{III-41})$$

Напомним, что специфика анионных процессов, на примере которых анализировались следствия аналогичных равновесий в гл. II,

позволяла считать концентрацию ионных пар практически равной исходной концентрации инициатора $[C]_0$. При отсутствии оснований для такого упрощения следует исходить из равенства:

$$[C]_0 = [M^+A^-] + [M^+] \quad (\text{III-42})$$

Уравнения (III-39) и (III-42) приводят к следующему выражению для концентрации свободных ионов:

$$[M^+] = -K_d/2 + \left(\frac{K_d^2 + 4K_d[C]_0}{2} \right)^{0,5} \quad (\text{III-43})$$

При использовании уравнений (III-40), (III-41) и (III-43) для отношения скоростей реакций роста на двух типах активных центров получим:

$$\frac{v''}{v'} = 2 \frac{k''}{k'} \cdot \frac{1}{(1 + 4[C]_0/K_d)^{0,5} - 1} \quad (\text{III-44})$$

Следствия, вытекающие из уравнения (III-44), становятся более очевидными при подстановке в него определенных значений $[C]_0$ и K_d . Плеш принимает $[C]_0 \leq 10^{-5}$ моль/л и $10^{-5} \geq K_d \geq 10^{-7}$, что приводит к отношениям $[C]_0/K_d$ от 1 до 100. При наибольшем из них отношение v''/v' окажется равным (1/9,5) (k''/k'). Следовательно, уже отношению $(k''/k') = 100$, которое вполне допустимо, будет отвечать вклад реакции роста на свободных ионах около 90%.

Конечно, обоснованность выводов, построенных на подобных соображениях, целиком определяется реальностью величин, выбранных для такой оценки. Обычные концентрации $[C]_0$ нередко лежат выше 10^{-5} моль/л, а для K_d допустимы значения ниже 10^{-7} . Для таких величин роль свободных ионов можно считать существенной при различиях между k'' и k' на 3—4 порядка. Это обстоятельство не является, однако, основанием для вывода о малом относительном вкладе реакции роста на свободных ионах, так как вероятность столь большого различия между сравниваемыми константами отнюдь не исключена. Такое допущение оправдывают чрезвычайно высокие абсолютные константы k'' [порядка 10^8 л/моль·с], известные для различных процессов радиационной катионной полимеризации (подробнее см. гл. VI).

Таким образом, изложенное выше заставляет принимать во внимание большую вероятность роли свободных карбониевых ионов как активных центров катионной полимеризации. С другой стороны, чувствительность относительных констант, характеризующих реакции ограничения роста цепи, и структуры полимеров к типу катионного инициатора и растворителя (табл. III-2—III-6) свидетельствует в пользу заметного участия ионных пар в реакции роста. Исходя из уравнения (III-44), это расхождение в выводах из теоретического рассмотрения и экспериментальных данных, относящихся к некоторым катионным системам, можно приписать зависимости отношения v''/v' от $[C]_0$.

Обратимся теперь к известным из литературы величинам констант реакций роста (табл. III-7), являющимся предметом дискуссии, упомянутой в начале настоящего раздела. Данные о константах отно-

ТАБЛИЦА III-7

Константы скорости реакции роста
в процессах полимеризации,
протекающих на карбониевых активных центрах

Мономер	Инициатор	Концентрация инициатора, моль/л	Растворитель	Температура, °C	k_p , л/(моль·с)	Литература
<i>n</i> -Метилстирол	I ₂	2,4 · 10 ⁻²	C ₂ H ₄ Cl ₂	30	0,08	30
<i>n</i> -Метоксистирол	I ₂	2,6 · 10 ⁻⁴	C ₂ H ₄ Cl ₂	30	14,3	31
Изобутилвиниловый эфир	BF ₃ · O(C ₂ H ₅) ₂	1,4 · 10 ⁻³	Гексан— толуол	-40	8,3	32
	(C ₆ H ₅) ₃ CSbCl ₆	4 · 10 ⁻⁵	CH ₂ Cl ₂	0	4000	33
	C ₇ H ₇ SbCl ₆	7,6 · 10 ⁻⁵	CH ₂ Cl ₂	0	6800	33

сящихся к катионным процессам, которые протекают на активных центрах оксониевого типа, приведены в гл. IV.

Сопоставим результаты, относящиеся к разным условиям полимеризации изобутилвинилового эфира. На первый взгляд, их можно интерпретировать как характеристики процессов, протекающих на ионных парах [BF₃ · O(C₂H₅)₂ в углеводородной среде] и на свободных ионах (соли карбония в CH₂Cl₂). С другой стороны, представляющиеся в настоящее время наиболее достоверными константы скорости реакции роста на свободных ионах в случае изобутилвинилового эфира, полученные в условиях радиационной катионной полимеризации (см. гл. VI), на два порядка выше величин, приведенных в табл. III-7 для карбониевых солей. Не исключено, что это расхождение обусловлено тем, что при расчете величин k_2'' в случае процессов, инициированных солями карбония, принималось, что соответствующие растущие цепи характеризуются такими же константами диссоциации, как исходные инициаторы; для последних величины K_d при 0 °C имеют порядок 10⁻⁴. Как уже отмечалось, растущие цепи обычно имеют существенно более низкие значения K_d . Это обстоятельство позволяет считать применимой к рассматриваемым системам схему (III-39). С учетом уравнений (III-40)—(III-42) данная схема приведет к следующему выражению для суммарной константы реакции роста:

$$k_2 = \frac{k'([C]_0 - [M^+])}{[C]_0} + \frac{k''[M^+]}{[C]_0} \quad (\text{III-45})$$

Отсюда для константы k' получим уравнение

$$k' = \frac{k_2[C]_0 - k''[M^+]}{[C]_0 - [M^+]} \quad (\text{III-46})$$

которое при использовании уравнения (III-43) примет вид:

$$k' = \frac{k_2[C]_0 - k'' \left\{ \frac{K_d}{2} - \left(\frac{K_d^2 + 4K_d[C]_0}{2} \right)^{0,5} \right\}}{[C]_0 + \frac{K_d}{2} - \left(\frac{K_d^2 + 4K_d[C]_0}{2} \right)^{0,5}} \quad (\text{III-47})$$

Можно попытаться оценить константу k' , подставив в уравнение (III-47) достаточно реальные величины. Используем с этой целью концентрацию $[C]_0$ порядка приведенной в табл. III-7 для случая карбониевых солей ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л); среднюю величину k_2 , которую будем считать суммарной [см. уравнение (III-45), из той же таблицы $\{(5 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}))\}$]; значение k'' , полученное для катионной полимеризации изобутилвинилового эфира при радиационном иницировании [$10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$]. Разумное значение k' можно получить, только приняв $K_d \leq 10^{-10}$. В этом случае k' составит величину $5 \cdot 10^{-3}$. Если же, как это сделано в работе [33], принять $K_d = 10^{-4}$, то при расчете по формуле (III-47) k' окажется отрицательной величиной. Такой результат позволяет заключить, что константы скорости реакции роста, приведенные в табл. III-7 для систем с солями карбония, относятся к ионным парам, а не к свободным ионам. Различие между этими величинами и другими значениями k_2 , фигурирующими в той же таблице, можно приписать тому, что активными центрами в системах на основе карбониевых солей в использованных условиях являются разделенные ионные пары.

Как мы видим, отождествление величин K_d , отвечающих исходному инициатору и растущим цепям, нельзя признать правомерным.

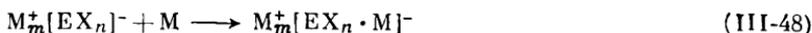
Сополимеризация

Многие из своеобразных особенностей процессов ионной сополимеризации, отмеченных в гл. II, распространяются и на катионные системы. Чувствительность констант сополимеризации к природе реакционной среды и противоиона в случае этих систем проявляется, однако, менее резко, чем при анионной сополимеризации. Известны лишь отдельные примеры, иллюстрирующие возможность сильного воздействия на состав сополимеров, образующихся при катионной сополимеризации, путем изменения тех или иных условий реакции. Это обстоятельство, которое пока трудно интерпретировать с необходимой строгостью, можно приписать различию в свойствах ионных пар анионного и катионного типов, в частности в смысле склонности их противоионов к образованию координационных комплексов с молекулами мономера. Противоионы катионных растущих цепей либо вообще не обладают такой способностью (анионы протонных кислот), либо проявляют ее в меньшей степени, чем электроноакцепторные противоионы анионных активных центров. В основе этого различия лежат следующие причины.

Во-первых, многие из наиболее типичных противоионов катионных активных центров, а именно $[EX_n]^-$ (см. стр. 103), являются координационно насыщенными (например, $[BX_4]^-$ или $[SbX_6]^-$) или содержат центральные атомы с наиболее для них обычным числом лигандов ($[AlX_4]^-$). В таких случаях для образования комплекса с мономером должен произойти обмен лигандами или увеличение координационного числа центрального атома. И то, и другое является менее выгодным процессом, чем аналогичные донорно-акцепторные взаимодействия в анионных системах. В этом

смысле более оправдано сопоставление противоионов $[EX_n]^-$ с противоионами анионных центров типа $[Mt \cdot D]^+$, для которых образование комплексов с мономерами также затруднено (см. гл. II).

Во-вторых, допуская принципиальную возможность актов



следует подчеркнуть, что их протекание сопряжено с необходимостью преодоления большего энергетического барьера, чем при аналогичном комплексообразовании с участием анионных активных центров; в реакции (III-48) мономер должен прореагировать с комплексным противоионом, имеющим суммарный отрицательный заряд. Более естественно взаимодействие нуклеофильного мономера с катионным компонентом ионной пары $M_m^+ [EX_n]^-$.

Наконец, даже если и создаются условия, обеспечивающие энергетическую выгодность реакции (III-48), то под вопросом останется возможность перехода молекулы мономера из координационной сферы противоиона в состав растущей цепи, т. е.

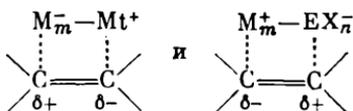


Реальность акта (III-49) определяется ориентацией мономера в исходном комплексе по отношению к катионному компоненту, которая отнюдь не обязательно окажется благоприятной. Существование и важности этого вопроса мы касались в предыдущей главе с привлечением некоторых пока еще очень скромных расчетных данных. Применительно к катионным системам даже такие данные отсутствуют.

Различие в чувствительности констант сополимеризации к природе противоиона у анионных и катионных активных центров (которое во втором случае иногда вообще отсутствует) может быть также обусловлено и другими причинами, а именно сравнительно большими радиусами противоионов $[EX_n]^-$ и относительно меньшими изменениями их величин при переходе от одного противоиона к другому. Поясним это несколькими примерами:

Противоион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	BF ₃ OH ⁻	AlCl ₃ OH ⁻	TiCl ₄ OH ⁻
Ионный радиус, Å	0,6	0,95	1,33	2,8	3,8	4,2

Поэтому даже если принимать во внимание только промежуточное образование диполь-дипольных комплексов



то отмеченное выше различие может найти достаточно правдоподобное объяснение.

Конечно, все эти замечания представляют собою лишь попытку интерпретации известных экспериментальных фактов, которые характеризуют поведение определенных пар мономеров в катионных

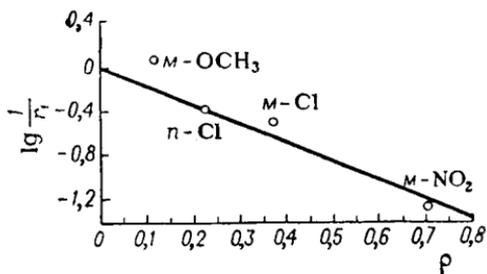


Рис. III-8. Зависимость логарифма относительной реакционной способности замещенных стирола по отношению к стиролу (M_1) от константы Гаммета [2].

системах, различающихся природой среды или инициатора. Обратимся к некоторым из этих фактов.

Отсутствие изменения констант сополимеризации при варьировании полярности среды установлено при катионной полимеризации следующих пар мономеров: стирол — *n*-хлорстирол (растворители CCl_4 , $C_6H_5NO_2$ и их смеси); 2-хлорэтилвиниловый эфир — α -*n*-диметилстирол; 2-хлорэтилвиниловый эфир — *n*-метокси- α -метилстирол (растворители в обоих последних случаях C_6H_6 и $C_6H_5NO_2$). Неизменность констант сополимеризации в случае пары стирол — *n*-хлорстирол сохраняется также при использовании различных инициаторов (гидратов $AlBr_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ и комплекса $TiCl_4 \cdot CH_3COOH$) [34]. Заметные эффекты при аналогичном варьировании условий наблюдаются для некоторых других пар мономеров (табл. III-8).

Весьма интересным и пока единственным примером сильного изменения состава сополимера, обусловленного присутствием малого количества электронодонора в катионной системе, является сополимеризация изобутилвинилового эфира с изобутиленом под действием бромистого алюминия в гексане при $-78^\circ C$ (концентрация

ТАБЛИЦА III-8
Константы сополимеризации при $0^\circ C$
в некоторых катионных системах [34—36]

M_1	M_2	Растворитель	Инициатор	r_1	r_2
Изобутилен	Стирол	Бензол	$AlBr_3$	1,10	0,99
		Нитробензол		14,90	0,53
		Бензол	$SnCl_4 \cdot H_2O$	12,2	2,80
Нитробензол	8,6	1,25			
Стирол	Хлоропрен	Бензол	$AlBr_3$	16,0	0,06
		Нитробензол		6,9	0,04
		Гексан	$BF_3 \cdot H_2O$	12,8	0,06
		Нитрометан		33,0	0,15
		Толуол		0,54	3,6
Бутилвиниловый эфир ¹	Пропенилвиниловый эфир	CCl_4	$TiCl_4 \cdot H_2O$	0,32	1,08
		Нитробензол		0,68	1,10
		Толуол		$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	0,21
Нитрозтан	0,67	0,78			

¹ Данные для $-78^\circ C$.

инициатора $4,8 \cdot 10^{-3}$, изобутилена 11,0, изобутилвинилового эфира 0,8 моль/л; ЭД — 0,67 объемн. %) [37]:

	Содержание изобутилена в сополимере, мол. %
В отсутствие ЭД	10
Дизтиловый эфир	60
Диметилсульфоксид	52
Диметилформамид	89

В отличие от анионных процессов, где наблюдения подобного рода легко поддаются объяснению, приведенные выше факты, демонстрирующие в сумме широкий диапазон пределов чувствительности катионной сополимеризации к изменению компонентов соответствующих систем, не удается пока рассмотреть с единой точки зрения. С другой стороны, к более определенным выводам приводят результаты, характеризующие сополимеризацию мономеров, относящихся к узкому классу соединений. Так, у мономеров ряда стирола или у простых виниловых эфиров достаточно отчетливо проявляется зависимость реакционной способности в актах роста от нуклеофильности двойной связи, которая, в свою очередь, определяется природой заместителя и (у стирольных мономеров) его положением в ядре. Для простых виниловых эфиров соответствующие данные уже были приведены (см. рис. III-6). На рис. III-8 показаны аналогичные результаты для мономеров ряда стирола.

Л и т е р а т у р а

1. Эйзнер Ю. Е., Скороходов С. С., Зубова Т. П. Eur. Polymer J., 1971, v. 7, p. 869—878.
2. Плесч П. Катионная полимеризация. М., «Мир», 1966. 584 с.
3. Kennedy J., Langer A. Adv. Polymer Sci., 1964, v. 3, p. 508—580.
4. Cesca S., Priola A., Ferraris G. Makromol. Chem., 1972, Bd. 156, S. 325—328.
5. Köster R., Binger P. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1965, v. 7, p. 263—348.
6. Giusti P., Andruzzi F. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Praha, 1965, prepr. 492.
7. Marek M., Chmelir M., Wichterle O. J. Polymer Sci., 1966, v. C16, p. 833—839.
8. Chmelir M., Marek M. J. Polymer Sci., 1968, v. C22, p. 177—183.
9. Kennedy J. Intern. Symposium on Macromol. Chem., Tokyo — Kyoto, 1966, prepr. 2.1.04, p. 47—50.
10. Kennedy J., Thomas R. Adv. Chem. Ser., 1962, v. 34, p. 111.
11. Colclough R., Dainton F. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 886.
12. Pepper D. Symposium über Macromoleküle. Wiesbaden, 1959, III, A9.
13. Gandini A., Plesch P. Eur. Polymer J., 1968, v. 4, p. 55—74.
14. Pepper D. Symposium international sur la polymérisation cationique. Rouen, 1973.
15. De Sargo M., Pepper D., Szwarc M. Chem. Comm., 1973, S. 419.
16. Overberger C., Newton M. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3662—3670.
17. Imanischi Y. Transfer reactions in cationic polymerization. Kyoto, 1964. 539 p.

18. Lenz R., Sutherland J., Westfelt L. Symposium international sur la polymerisation cationique. Rouen, 1973, prepr. C-22.
19. Kennedy J., Schulz W., Squires R., Thomas R. Polymer, 1965, v. 6, p. 287.
20. Yuki H., Hatada K., Takeshita M. J. Polymer Sci., 1969, v. A1, № 2, p. 667—681.
21. Higashimura T., Masamoto J., Okamura S., Yonezawa T. Polymer J., Japan, 1971, v. 2, p. 153—160.
22. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Высокомолекулярное соединение, 1970, т. А13, с. 1614—1620.
23. Eley D., Johnson A. J. Chem. Soc., 1964, p. 2238.
24. Mooney E., Quaseem M. Chem. Comm., 1967, № 5.
25. Kennedy J. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 227.
26. Matsuzaki K., Hamada M., Arita K. J. Polymer Sci., 1967, A-1, v. № 5, p. 1233—1243.
27. Yuki H., Hatada K., Ota K. et al. J. Polymer Sci., 1969, A-1, v. 7, p. 1517.
28. Bertoli V., Plesch P. J. Chem. Soc. (B), 1968, p. 1500—1516.
29. Plesch P. Adv. Polymer Sci., 1971, v. 8, p. 137—154.
30. Okamura S., Kanoh N., Higashimura T. Makromol. Chem., 1961, Bd. 47, S. 35.
31. Kanoh N., Ikeda K., Gotoh A., Higashimura T. Makromol. Chem., 1965, Bd. 86, S. 200—216.
32. Blake G., Eley D. J. Chem. Soc., 1965, p. 7412.
33. Bawn C., Fitzsimmons C., Ledwith C. et al. Polymer, 1971, v. 12, p. 119.
34. Бреслер Л. М. Усп. хим., 1965, т. 34, с. 895—919.
35. Хэм Д. Сополимеризация. М., «Химия», 1971. 616 с.
36. Higashimura T., Kawamura K., Masuda T. J. Polymer Sci., 1973, v. 11, p. 713—722.
37. Heublein G., Römer W. J. prakt. Chem., 1973, v. 315, p. 801—809.

Епиколопян Н. С., Олейник Э. Ф. Катионная полимеризация. В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. I. М., «Советская энциклопедия», 1972.

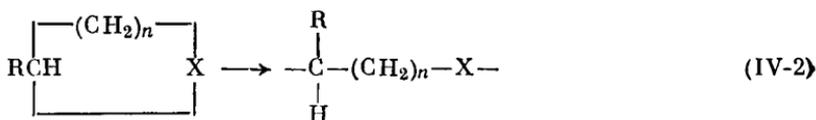
Ерусалимский Б. Л. Некоторые вопросы теории катионной полимеризации. В кн.: Прогресс полимерной химии, М., «Наука», 1969, с. 48—73.

Кеннеди Д. Катионная сополимеризация. В кн.: Д. Хэм. Сополимеризация. М., «Химия», 1971.

Плеш П. Катионная полимеризация. М., «Мир», 1966. 584 с.

Полимеризация с образованием гетероцепных полимеров

Гетероцепными называют макромолекулы, образующиеся при раскрытии связей С—гетероатом в ациклических или гетероциклических мономерах и, следовательно, содержащие гетероатомы X в основной цепи:



Некоторые из относящихся к этому типу реакций были упомянуты при обсуждении анионной полимеризации мономеров со смешанной функцией (см. гл. II, стр. 87).

Из реакций образования макромолекул по уравнению (IV-1) остановимся на полимеризации формальдегида и некоторых других карбонильных производных, в том числе карбонилсодержащих гетероциклов, в случае которых реакции (IV-1) и (IV-2) способны оказаться конкурирующими. Процессы, протекающие по уравнению (IV-2), как по единственному направлению образования гетероцепных макромолекул, охватывают большое число соединений различных классов, в связи с чем соответствующим мономерам уделено в настоящей главе основное внимание.

Ациклические карбонилсодержащие мономеры

Настоящий раздел сосредоточен главным образом на формальдегиде. Его пример хорошо показывает, как по мере совершенствования экспериментальной техники полимер, представлявший первоначально преимущественно теоретический интерес, получил важное практическое значение.

Факт образования полиоксиметилена при нагревании формальдегида был известен еще в прошлом столетии. Только значительно позднее

ТАБЛИЦА IV-1

Полимеризация формальдегида
под действием органических оснований при -78°C [1]

Растворитель диэтиловый эфир; продолжительность 15 мин; концентрация мономера 4,4, инициатора $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Инициатор	Выход полимера, %	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
Дибутиламин	10	265
Трибутиламин	13,2	270
Диметил- <i>трет</i> -бутиламин	4,8	240
Диметилциклогексиламин	8,4	225
Пиридин	7,7	330
	53,21	—

¹ Концентрация мономера 5,3, инициатора $1,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

стало ясно, что такая спонтанная полимеризация формальдегида т. е. реакция, протекающая без введения возбудителей, обусловлена присутствием незначительных примесей, способных активировать мономер. В 30-х годах образование полиформальдегида и его свойства обстоятельно изучил Штаудингер, однако использованные им условия синтеза не позволяли выйти за пределы полимеров с невысоким молекулярным весом. Эффективные процессы образования полиоксиметилена с молекулярным весом порядка 10^4 — 10^5 оказались возможными при условии чрезвычайно тщательной очистки мономера (освобождения его от следов воды, а также нередко содержащихся в формальдегиде примесей метилового спирта и муравьиной кислоты) и применения различных ионных инициаторов.

При молекулярном весе около $5 \cdot 10^4$ полиоксиметилен обладает хорошими механическими свойствами, что вместе с достаточно высокой температурой плавления (около 180°C) и стойкостью к органическим растворителям делает его весьма полезным материалом.

Большая чувствительность формальдегида к ионным агентам, наряду с его инертностью по отношению к радикальным инициаторам, приводит к бесспорному выводу о ионном механизме спонтанной полимеризации этого мономера.

К числу активных инициаторов полимеризации формальдегида относится весьма широкий круг соединений анионной и катионной природы, например соединения щелочных и щелочноземельных металлов (гидроокиси, окиси, соли органических кислот), алкоксиды и алкилпроизводные алюминия, карбонилы переходных металлов, амины, фосфины, а также типичные возбудители катионной полимеризации (комплексы кислот и оснований Льюиса).

Из процессов анионной полимеризации формальдегида лучше изучены реакции, инициированные аминами и другими азотсодержащими основаниями. Результаты, дающие некоторое представление об их эффективности, приведены в табл. IV-1.

Для объяснения механизма инициирования под действием аминов принимают во внимание непосредственное взаимодействие формаль-

дегида с амином и первоначальное генерирование ионов OH^- при взаимодействии амина с водой:



Затруднения в выборе между этими возможностями обусловлены противоречивостью известных экспериментальных фактов. Так, по Керну, корреляция между иницирующей активностью аминов и их основностью, которой следовало бы ожидать при справедливости механизма (IV-4) и (IV-5), отсутствует. Первичные амины, например бутиламин и циклогексиламин ($pK_a = 10,43$ и $10,64$ соответственно), вообще не вызывают полимеризации формальдегида в условиях, приведенных в табл. IV-1, тогда как пиридин, отличающийся несравненно меньшей основностью ($pK_a = 5,19$), проявляет в этом отношении значительную активность. В то же время Кагия [2] установил удовлетворительную корреляцию между скоростью полимеризации формальдегида в среде жидкой двуокиси углерода при 20°C и величинами pK_a , относящимися к использованным в качестве инициаторов аминам. В этих условиях бутиламин оказался активнее пиридина. В пользу схем (IV-4) и (IV-5) свидетельствуют также данные Ениколопьяна о зависимости кинетики полимеризации в системах формальдегид — амин от степени освобождения реакционной смеси от воды и об отсутствии тетраалкиламмониевых концевых групп в полиформальдегиде [3, 4]. Все же не исключено, что конкретный механизм инициирования в определенной системе может зависеть как от собственной активности амина, так и от присутствия микропорций воды.

Для ряда систем получены кинетические характеристики анионной полимеризации формальдегида (табл. IV-2).

Сведения о катионной полимеризации формальдегида сравнительно долго ограничивались качественными данными. Только в последние годы в лаборатории Керна были получены новые заслуживающие

ТАБЛИЦА IV-2
Кинетические характеристики
анионной полимеризации формальдегида [3]

Инициатор	Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Порядок реакции по		Суммарная энергия активации, ккал/моль
			мономеру	инициатору	
Дибутиламин	Диэтиловый эфир	-58	1,7—2,6	—	4,1
Тетрабутиламмонийлаурат	То же	-58	—	0,8	—
Стеарат кальция	Толуол	-30	1	1	9
Трибутиламин	Диэтиловый эфир	-78	1	1	3,9
Трифенилфосфин	То же	-78	1	1	4,0

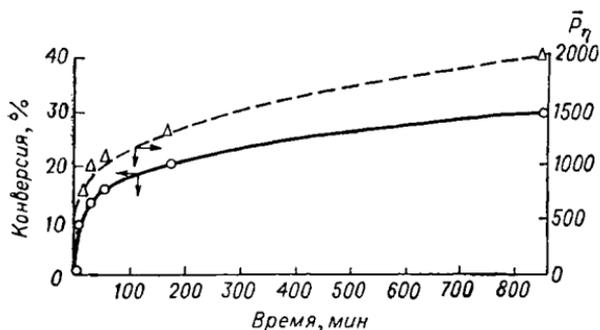


Рис. IV-1. Кинетика полимеризации формальдегида под действием SnCl_4 в толуоле при -78°C и концентрации мономера 6,5, инициатора $1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л [5].

вающие внимания результаты, позволившие найти некоторые количественные характеристики и оценить порядок констант скорости реакции роста при полимеризации формальдегида в катионных системах.

Изучение кинетики полимеризации формальдегида сопряжено с трудностями, обусловленными быстрым нарушением гомогенности системы из-за нерастворимости полиоксиметилена в обычных растворителях. По-видимому, в этом состоит причина замедления полимеризации во времени, что особенно резко проявляется при проведении процесса в углеводородной среде. На рис. IV-1 показано изменение выхода и степени полимеризации формальдегида в системе толуол — SnCl_4 при -78°C . В результате перехода активных центров в твердую фазу кинетическая кривая приобретает вид, характерный для процессов, сопровождающихся реакциями обрыва (см. стр. 23). В данном случае повода для допущения химической дезактивации растущих цепей нет¹. В полярных растворителях этот эффект проявляется в несколько меньшей степени, и в некоторых системах такого рода, например в CH_2Cl_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, начальная стадия полимеризации протекает подобно гомогенным реакциям (рис. IV-2).

На рис. IV-1 и IV-2 указаны величины \bar{P}_n , полученные вискозиметрическим методом. По литературным данным среднечисленная степень полимеризации полиоксиметилена \bar{P}_n приблизительно равна $\bar{P}_n/2$. Это отношение между указанными величинами использовано при сопоставлении экспериментальных значений степени полимеризации \bar{P}_s с теоретически рассчитанными величинами \bar{P}_T (см. стр. 67). Напомним, что $\bar{P}_T = \bar{P}_s$ при условии равенства эффективности иницирования едипице и отсутствии реакций передачи цепи. Протекание таких реакций должно привести к уменьшению отношения \bar{P}_s/\bar{P}_T . Как следует из данных по низкотемпературной полимеризации формальдегида в разных средах, только для процесса в толуоле можно принять отсутствие передачи цепи. Полярные растворители в боль-

¹ Аналогичные явления «физического» обрыва известны и для других случаев полимеризации с образованием гетерогенной системы вследствие нерастворимости полимера в реакционной среде. Один из примеров — полимеризация акрилонитрила в большинстве органических растворителей.

шей или меньшей степени способны к таким реакциям. Величины P_s/P_T для нескольких систем приведены ниже (инициатор SnCl_4 , концентрация мономера 4,5 моль/л, температура -78°C):

Толуол	1,0
Диэтиловый эфир	0,35
Нитроэтан	0,15
Хлористый метилен	0,02

На примере процессов полимеризации формальдегида в толуоле, которые не осложнены побочными реакциями, проведено сопоставление относительной активности различных катионных инициаторов. Ниже приведены данные для катионной полимеризации формальдегида в толуоле при -78°C (концентрация мономера 9,0, инициатора $1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [5]:

Инициатор . . .	SnCl_4	$\text{CH}_3\text{COCIO}_4$	HClO_4	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	TiCl_4	SbCl_5
Выход полимера за 15 мин, %	18	15	8	1,2	1,1	0,5
Суммарная энергия активации для интервала $-78 \div -30^\circ\text{C}$, ккал/моль . . .	5,1	5,1	3,9	1,2	—	7,1

Оценка констант скорости реакции роста цепи в рассматриваемых системах была выполнена на основе данных о концентрации активных центров. Для ее определения реакционную смесь обрабатывали избытком амилового спирта и устанавливали далее содержание концевых пентоксигрупп в полимере. С этой целью освобожденный от избытка амилового спирта полиформальдегид гидролизовали и анализировали реакционную смесь газохроматографическим методом. Реакцию взаимодействия амилового спирта с активными центрами описывает схема (IV-6):

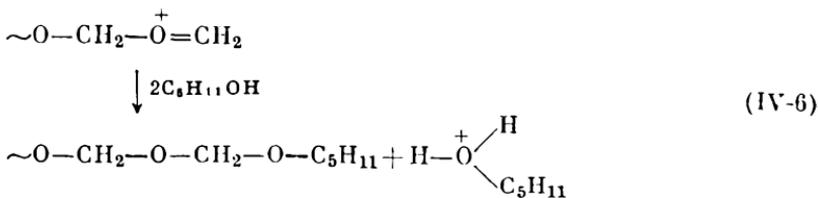
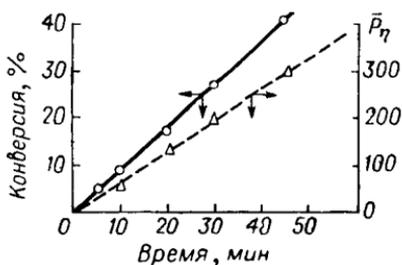


Рис. IV-2. Кинетика полимеризации формальдегида под действием SnCl_4 в хлористом метиле при -78°C и концентрации мономера 4,0, инициатора $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л [5].



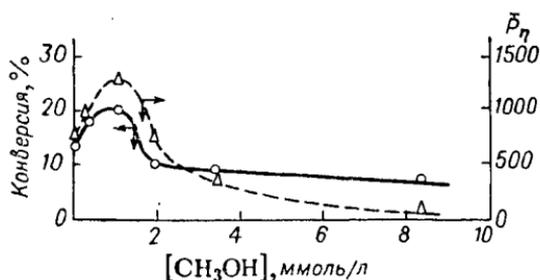
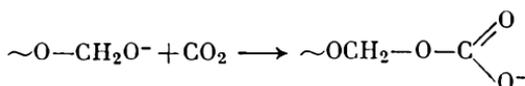


Рис. IV-3. Влияние концентрации CH_3OH на кинетику полимеризации формальдегида под действием SnCl_4 в толуоле при -78°C и концентрации мономера 4,8, инициатора $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л (продолжительность опытов 1 ч) [5].

Необходимость большого избытка амилового спирта диктуется тем, что реакция (IV-6) сопровождается генерированием нового активного центра; при избытке амилового спирта присутствие этих активных агентов приводит к образованию полуацетала в результате их реакции с непрореагировавшим мономером. Особенность рассматриваемого метода состоит в необходимости устранения возможного инициирующего действия самого амилового спирта, который, несмотря на низкую основность, вызывает полимеризацию формальдегида (по-видимому, анионную) в отсутствие других инициаторов; это следует из специальных экспериментов, проведенных в эфирном растворе при -78°C . Такое явление полностью устраняется путем предварительного введения в реакционную смесь (до амилового спирта) двуокиси углерода, ингибирующей анионную полимеризацию. Применительно к полиоксиметиленовым цепям этот эффект поясняет реакция:



Катионные полиоксиметиленовые цепи с CO_2 не реагируют.

Заметим, что способ установления концентрации активных центров путем их «нейтрализации» и последующего определения соответствующих концевых групп в полимере успешно использовался и в других случаях ионной полимеризации. В частности, при катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов для этой цели применяют соединения ROMt (см. стр. 167), которые в случае формальдегида непригодны, так как являются активными инициаторами по отношению к этому мономеру.

Вследствие отмеченного выше диффузионного характера полимеризации формальдегида достаточно строгой кинетической интерпретации поддаются только результаты, относящиеся к начальному периоду процесса. Значения k_2 , рассчитанные по уравнению $v = k_2 [M^*] [M]$, при использовании данных о средней скорости полимеризации за определенный промежуток времени и концентрации активных центров, отвечающих выбранному моменту времени, заметно падают с конверсией мономера. Ниже приведены значения k_2 , полученные для полимеризации формальдегида в диэтиловом эфире при -78°C в присутствии различных инициаторов [7]:

	Продолжительность опыта, л/(моль·мин)	
	мин	
SnCl ₄	2	28,0
	5	25,5
HClO ₄	5	38,5
	15	34,5
	30	18,2

По-видимому, наиболее достоверны величины, полученные на основе данных для начального периода реакции.

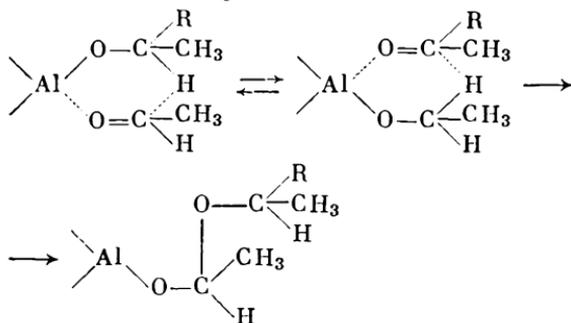
Заканчивая рассмотрение катионной полимеризации формальдегида, отметим, что во всех приведенных выше системах кислоты Льюиса применяются без сокатализаторов. Вопрос о том, являются ли наблюдаемые при этом эффекты результатом присутствия неконтролируемых примесей, образующих каталитические комплексы (стр. 105), или способности формальдегида полимеризоваться под действием кислот Льюиса в отсутствие сокатализаторов, пока не может быть решен. Чрезвычайно тщательная очистка формальдегида [5, 7] обеспечила получение хроматографически чистого мономера. Это, однако, не исключает возможности участия в образовании иницирующих комплексов таких малых количеств примесей, которые лежат за пределами чувствительности метода анализа.

Специальное изучение влияния небольших количеств соединений, которые обычно содержатся в формальдегиде (H₂O, CH₃OH, HCOOH), показало, что до определенного концентрационного предела они заметно ускоряют процесс полимеризации; дальнейшее повышение концентрации вызывает обратный эффект. Соответствующие данные для метилового спирта приведены на рис. IV-3. Тем не менее вытекающий из них вывод о применимости принципа сокатализа к катионной полимеризации формальдегида не следует распространять на любые системы. Была показана зависимость этого эффекта от природы кислоты Льюиса. В частности, вода выполняет функцию сокатализатора в случае SnBr₄, но не при использовании TiCl₄, SbCl₅ и NbCl₅ [8].

Из других мономеров, полимеризующихся с разрывом связи C=O, укажем ацетальдегид¹. Получение полиацетальдегида возможно под действием тех же инициаторов, которые используются для полимеризации формальдегида. Природа иницирующего агента в данном случае существенна для микроструктуры полимера, так как полиацетальдегид, подобно макромолекулам со звеньями —CH₂—CHX—, может существовать в различных пространственных формах. В частности, катионные агенты приводят к образованию атактических каучукоподобных полимеров, тогда как анионные (металлалкилы и алкоксиды металлов) нередко позволяют синтезировать кристаллические полимеры изотактического строения. Примером могут служить соединения R₃Al и (RO)₃Al. Различие

¹ Полимеризация акролеина по карбонильной группе рассматривается в гл. II, некоторых карбонилсодержащих гетероциклов — в настоящей главе.

в механизме их действия ограничивается стадией инициирования; в обоих случаях первичным актом является образование металлалкоксида, отвечающего мономеру. Возможный механизм стереорегулирования поясняет следующая схема:



По термической стойкости полиацетальдегид существенно уступает полиоксиметилену.

Гетероциклические мономеры

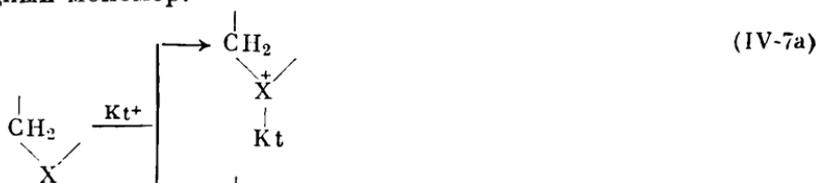
Из многочисленных соединений, способных к полимеризации с раскрытием цикла [см. уравнение (IV-2)], мы остановимся в настоящем разделе преимущественно на циклических простых эфирах и ацеталах. Затронуты будут также сульфиды, лактоны, лактамы, *N*-карбоксиянгидриды α -аминокислот и гетероциклы со смешанной функцией, для которых возможна полимеризация за счет разрыва связей вне цикла.

Реакции образования макромолекул с раскрытием цикла протекают только под действием ионных инициаторов, причем избирательность циклических мономеров по отношению к анионным и катионным агентам имеет более сложную природу, чем в случае ненасыщенных соединений. Ниже показано влияние природы инициатора и числа звеньев в цикле гетероциклических мономеров на способность мономеров к полимеризации:

	Анионные системы	Катионные системы
Простые эфиры (окиси)	3	3—6
Ацетали	—	5—8
Сульфиды	3,4	3—5
Лактоны	4,6—8	4,6—8
Лактамы	4, 5, 7, 8	4, 5, 7, 8

Помимо электронпой и пространственной структуры, как факторов, определяющих реакцию способность мономера, для гетероциклов особенно существенна возможность предварительной активации на промежуточных стадиях, предшествующих разрыву цикла. В реакциях с катионными агентами такая активация в принципе возможна для любых гетероциклов в силу нуклеофильного характера гетероатомов и, в определенных случаях, легкости отщепления гидрид-иона от мономера. Как в том, так и в другом случае образуется

ониевая форма гетероцикла, отличающаяся большей лабильностью, чем исходный мономер:

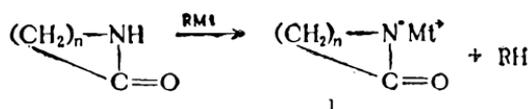


где X — кислород или сера, Kt — катион.

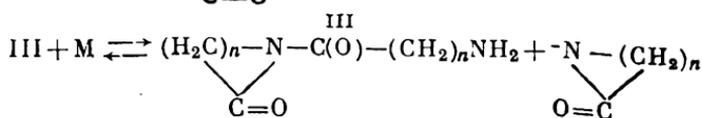
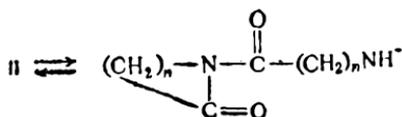
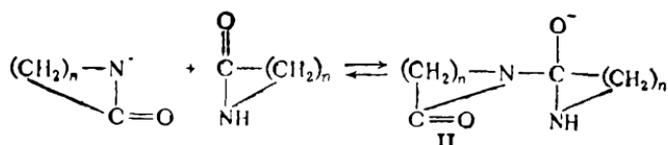
Аналогичные реакции для анионных агентов невозможны, что объясняет устойчивость по отношению к ним ненапряженных мономеров простейшего типа, а именно циклических простых эфиров и сульфидов. Из числа этих мономеров к анионной полимеризации способны только 3-членные кислородсодержащие циклы и 3- и 4-членные сульфиды. В то же время катионные инициаторы активны по отношению к ненапряженным циклам той же природы, а также по отношению к ацеталам, содержащим от 2 до 4 атомов кислорода в 5—8-членных циклах; под действием анионных инициаторов ацетали не полимеризуются.

Предварительная активация при анионном иницировании возможна для гетероциклов, содержащих группировки $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ и $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$,

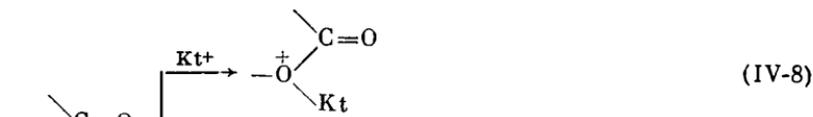
т. е. в случае лактонов и лактамов. В частности, первичным актом взаимодействия анионного инициатора RMt с лактамом является образование цикла, металлированного по азоту:



Общее течение полимеризации, детально исследованное на примере капролактама, описывает следующий цикл превращений (противоион для краткости опущен):



По-видимому, разрыв ненапряженных 5- и 7-членных циклов облегчен образованием активированной структуры (II). Конечно, процессы полимеризации лактамов, осуществление которых требует довольно жестких условий, трудно сопоставлять с реакциями образования макромолекул из простейших гетероциклов¹. Мы привлекаем лактамы в качестве примера циклических мономеров, способных к взаимодействию с анионными агентами, которое сопровождается образованием промежуточных малоустойчивых соединений. Аналогично ведут себя лактоны, активация которых на стадии, предшествующей разрыву цикла, возможна и в катионных, и в анионных системах (An^- — инициирующий анион):



Этим можно объяснить отсутствие у лактонов избирательности по отношению к катионным и анионным агентам. Продуктам расщепления активированных форм, образующихся по реакциям (IV-8) и (IV-9) из мономеров $(CH_2)_n \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, отвечают структуры (IV) и (V) соответственно:

ответственно:



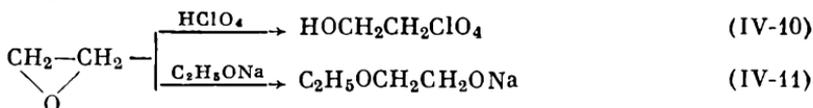
Они и представляют собой активные центры реакций роста при катионной и анионной полимеризации лактонов.

При формальном сходстве в поведении лактамов и лактонов между ними существует интересное различие. Оно состоит в неспособности к полимеризации 5-членных лактонов и 6-членных лактамов в исследованных до настоящего времени условиях. Это свидетельствует об отсутствии простой связи между размером цикла и склонностью мономера к полимеризации.

Для оценки влияния электронной структуры цикла на акт его раскрытия под действием ионных агентов полезно привлечь кинетические характеристики кислотного и щелочного расщепления трехчленных кислородсодержащих циклов с различными заместителями. Они известны для реакций эпоксидов с $HClO_4$ и C_2H_5ONa , протекаю-

¹ Для достаточно эффективной полимеризации капролактама, инициированной анионными агентами (например, соединением I, где Mt — натрий или калий), необходима температура выше 200 °C. Циклические окиси и сульфиды способны к низкотемпературной анионной полимеризации (стр. 152, 156).

щих по уравнениям типа (IV-10) и (IV-11), показанным на примере окиси этилена:



Ниже приведены относительные константы скорости этих реакций для нескольких из изученных мономеров (данные относятся к 50 °C) [9]:

Мономер	$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
Реакция (IV-10)	1	54	238	5100
Реакция (IV-11)	1	0,50	0,06	0,06

Изменение этих величин при переходе от одного мономера к другому качественно отвечает увеличению нуклеофильности кислорода в цикле, которое отражается положительно при взаимодействии с катионным агентом, протекающем через стадию образования оксониевой соли [см. уравнение (IV-7)], и отрицательно — на реакции с анионным. Очевидно, однако, что вопрос этим не исчерпывается, так как количественный эффект зависимости скорости реакции (IV-10), установленный для разных мономеров, выходит за рамки различий, обусловленных изменением нуклеофильности гетероатома в приведенных выше циклах.

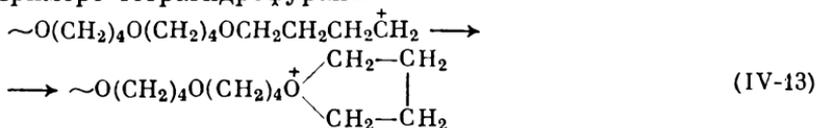
В общем случае суммарный результат зависит от обоих факторов: напряженности гетероцикла и его электронной структуры, точнее от основности атакуемого гетероатома. Расчлнить соответствующие эффекты, т. е. количественно оценить вклад каждого из них, пока не представляется возможным. В определенных системах удается, однако, констатировать, какому из этих факторов принадлежит решающая роль. Один из примеров — катионная сополимеризация окиси этилена и оксациклбутана. Второй из этих мономеров, несмотря на существенно меньшую напряженность (примерно в 4 раза), проявляет более высокую реакционную способность, что согласуется с его повышенной основностью по сравнению с окисью этилена¹.

Напряженность мономера отражается также на обратимости процесса полимеризации гетероциклов. Многим гетероцепным растущим макромолекулам свойственны равновесия, отличающиеся высокими значениями K_p уже при комнатной температуре:



¹ Для оценки основности рассматриваемых соединений используются различные методы, в частности, сдвиг полосы поглощения, характеризующей связь кислород — дейтерий в CH_3OD (в ИК-области) в присутствии исследуемого вещества. Для окиси этилена и оксациклбутана этот сдвиг составляет 99 и 120 cm^{-1} соответственно [9].

Такие акты в случае рассматриваемых мономеров протекают через стадию внутримолекулярной циклизации, как это показано ниже на примере тетрагидрофурана:



Подобные реакции, которые подробнее рассматриваются далее (стр. 164), наблюдаются при полимеризации многих ненапряженных циклов (простых эфиров и ацеталей), но не в случае трех- и четырехчленных циклов. Причина этого в значительной напряженности структур, которые должны были бы образоваться на стадии, предшествующей реакции (IV-12).

Таким образом, индивидуальность реакций полимеризации гетероциклов заметно зависит от класса соединений, к которому принадлежит данный мономер, от размера цикла и типа иницирующего агента. Иногда мономеры, относящиеся к различным классам (например, трехчленные циклические окиси и сульфиды), оказываются более близкими по поведению, чем соединения общего типа [мономеры $(\text{CH}_2)_n\text{O}$, различающиеся величиной n]. Поэтому реакции образования гетероцепных макромолекул удобно классифицировать по общности механизма соответствующих процессов. При дальнейшем изложении мы будем придерживаться преимущественно этого принципа.

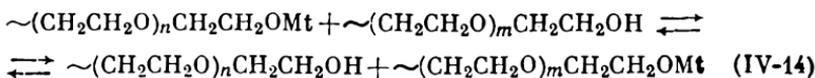
Анионные системы

Начнем с анионной полимеризации циклических простых эфиров, которая, как уже отмечалось, возможна только для трехчленных циклов, обычно называемых эпоксидами или просто окисями. Более обстоятельно она изучена на примерах окисей этилена и пропилена.

В качестве инициаторов могут использоваться щелочи, алкоксиды и феноксиды щелочных металлов, системы щелочной металл — нафталин в эфирных средах и другие анионные агенты. В любом из этих случаев растущие цепи характеризуются концевыми группами $-\text{CH}_2\text{OMt}$, благодаря чему анионная полимеризация рассматриваемых мономеров может проводиться не только в углеводородных и эфирных растворителях, но и в спиртовой среде. Взаимодействие таких растущих цепей с соединениями ROH не является кинетическим обрывом вследствие обратимости реакций:



Суммарный результат процесса, протекающего в избытке спирта, опишет равновесие:

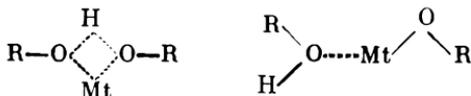


где n и m — любые величины.

Конечно, реакции (IV-14) отражаются на молекулярном весе полимера. Малые количества соединений ROH оказывают сокаталитическое действие на полимеризацию окисей, инициированную агентами ROMt; без них процесс протекает значительно медленнее или, как в случае фенолятов, вообще отсутствует. При небольшом избытке соединения ROH скорость и степень полимеризации окиси этилена подчиняются следующим уравнениям, полученным Джи для системы $\text{CH}_3\text{ONa} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{диоксан}$ при -50°C :

$$v = k [C] [M] \quad \bar{P}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[ROH] - [C]}$$

Оптимальный молекулярный вес достигается при отношении $\text{ROH} : \text{ROMt} = 1$. При этом условии отношение M_w/M_n приближается к единице, что свойственно процессам, протекающим на «живых» цепях. Это обстоятельство позволяет приписать сокаталитическое действие спиртов разрушению ассоциатов $(\text{ROMt})_n$, отличающихся большой устойчивостью в апротонных полярных средах, и образованию смешанных ассоциатов $\text{ROMt} \cdot \text{ROH}$. Для них возможны различные структуры, например:



В последнее время получены данные по полимеризации окиси этилена под действием натрийнафталинового и родственных ему комплексов в различных средах [10—12]. Интересной особенностью этих реакций, отличающей их от процессов полимеризации ненасыщенных мономеров в тех же системах (стр. 60), является другой механизм инициирования. В данном случае он состоит не в переносе электрона от анион-радикала нафталина на мономер, а в присоединении инициирующего агента. Это следует из вхождения дигидронафталинового цикла в состав макромолекул.

По-видимому, образование таких циклов обусловлено диспропорционированием первичного продукта взаимодействия инициатора с мономером (VI) и неизрасходованного инициатора:

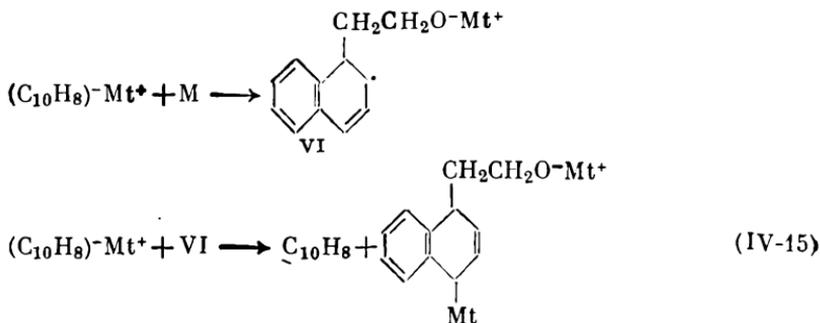
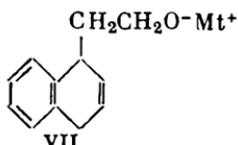


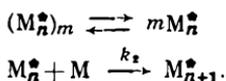
Схема (IV-15), предусматривающая возникновение бифункциональных анионных активных центров, согласуется с данными по

молекулярным весам полимеров, образующихся при 25 °С в ТГФ и концентрации инициатора [С] не ниже $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В области более низких значений [С] (порядка 10^{-5} моль/л) на каждую молекулу инициатора приходится одна растущая цепь¹. Следовательно, в этих условиях начальный активный центр (VI) претерпевает изменение, отличное от реакции (IV-15) и приводящее к образованию монофункционального активного центра:



Кинетические порядки реакций в рассматриваемых процессах зависят от концентрации инициатора и природы противоиона. Для комплексов нафталина с калием и цезием реакция имеет первый порядок по инициатору в области 10^{-4} — 10^{-5} моль/л и дробный (0,33) при более высоких значениях [С]. В случае натриевого противоиона в широком интервале концентраций сохраняется порядок по инициатору 0,25. Дробный порядок обусловлен ассоциированным состоянием активных центров при исключительном или преимущественном протекании реакции роста за счет неассоциированной формы.

С таким явлением, которое описывают уравнения



мы встречались в случае полимеризации неполярных мономеров под действием литийалкилов. Как следует из приведенных выше данных, величина m составляет 3 в системах с калиевым и цезиевым противоионами и 4 в случае противоиона Na^+ .

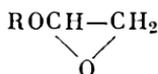
Ионные пары $\sim\text{СН}_2\text{СН}_2\text{О}-\text{Mt}$ отличаются гораздо более низкой способностью к диссоциации в эфирных средах (ТГФ и др.) по сравнению с углеводородными «живыми» цепями. Константы диссоциации K_d полиоксиэтиленовых цепей с противоионами K^+ и Cs^+ имеют в ТГФ порядок 10^{-10} , что позволяет пренебречь участием свободных ионов в реакции роста. Поэтому для области, в которой соблюдается первый порядок по инициатору, можно рассчитать константу скорости реакции роста на ионных парах, исходя из уравнения (I-20)². Таким путем для полимеризации окиси этилена в ТГФ при 70 °С были получены величины k_2 , отвечающие активным центрам с противоионами K^+ и Cs^+ ; они составляют 0,94 и 3,5 л/(моль·с) соответственно [12].

Диссоциация ионных пар $\sim\text{СН}_2\text{О}-\text{Mt}^+$ становится значительной в средах большей полярности, что установлено на примерах гексаметилфосфорамид (ГМФ) и диметилсульфоксида, в которых K_d

¹ Этот вывод основан на сопоставлении экспериментального и расчетного молекулярных весов полимеров (см. стр. 53).

² При условиях $k_1 \gg k_2$, $k_3 = 0$ и $f = 1$ величину $[\text{M}_n^*]$ можно принять равной $[\text{C}]_0$.

Из других кислородсодержащих трехчленных циклов, полимеризация которых в анионных системах подвергалась изучению, упомянем глицидиловые эфиры, т. е. мономеры общей формулы:



где R — алкил или арил.

Полимеры окиси этилена, образующиеся в обычных условиях анионного инициирования, имеют молекулярный вес до $5 \cdot 10^4$. Такая величина \bar{M}_n достигнута, в частности, в упомянутой выше системе метилат натрия — CH_3OH — диоксан при -50°C . Анионная полимеризация окиси пропилена приводит к полимерам существенно меньшего молекулярного веса (порядка 10^3), что можно приписать актам передачи цепи на мономер. Значительно более высокие значения молекулярных весов достигаются при полимеризации серусодержащих трехчленных циклов, называемых эписульфидами или тиранами.

Систематические исследования полимеризации эписульфидов относятся к последнему десятилетию¹. Эписульфиды чувствительны не только к тем же инициаторам, что и эпоксиды, но также к некоторым специальным анионным агентам, например меркаптидам щелочных и щелочноземельных металлов. В отличие от эпоксидов, основные сведения об анионной полимеризации которых относятся к простейшему представителю этой группы мономеров — окиси этилена, информация об эписульфидах сосредоточена преимущественно на пропиленсульфиде. Поэтому в исследованиях, касающихся эписульфидов, помимо кинетического аспекта заметное место занимает и структурный. В частности, отмечено образование кристаллического полипропиленсульфида под действием кадмиевых инициаторов (меркаптида кадмия и др.); ему приписано стереорегулярное строение.

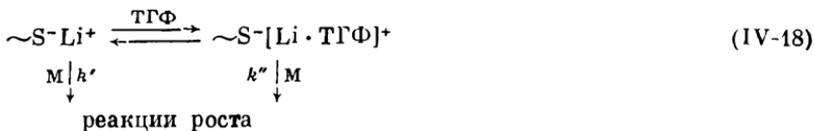
Остановимся несколько подробнее на полимеризации пропиленсульфида, иницированной бутиллитием и натрийнафталиновым комплексом [14—16].

В первом случае интересно отметить явление активации, родственное тому, которое упоминалось при анионной полимеризации ненасыщенных мономеров (см. стр. 54). В неполярных растворителях полимеризация пропиленсульфида под действием бутиллития протекает с невысокой скоростью. Присутствие ТГФ в сравнительно небольшом количестве (10 мол. %) заметно ускоряет процесс, исключает индукционный период, свойственный полимеризации без ТГФ, и обеспечивает полное использование инициатора на образование растущих цепей. Кинетические данные, полученные при 0°C , привели к следующему выражению для скорости полимеризации:

$$v = k [M]^2 [C] [\text{TGF}]^2 \quad (\text{IV-17})$$

¹ Интерес к соответствующим полимерам обусловлен их полезными практическими свойствами: повышенной радиационной устойчивостью, хорошими диэлектрическими показателями и др.

Сложный характер уравнения, по-видимому, обусловлен равновесием типа:

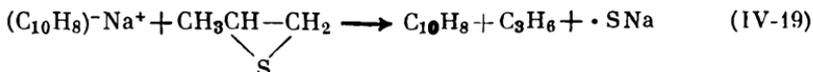


Если исходить из допущения о быстром иницировании (оно согласуется с отсутствием индукционного периода) и протекании полимеризации как безобрывного в кинетическом смысле процесса, то константу k в уравнении (IV-17) следует считать суммарной, включающей константу равновесия (IV-18) и частные константы k' и k'' (см. стр. 27). В действительности необходимо также учитывать равновесие между сосуществующими литийтиолатными цепями, различающимися степенью ассоциации¹. О вероятности таких равновесий в рассматриваемой системе свидетельствует характер МВР пропиленсульфида на разных стадиях процесса (рис. IV-4), отвечающий отношению $M_w/M_n = 1,5$.

Формально таких характеристик можно было бы ожидать и при медленном иницировании. Поскольку, однако, это в данном случае исключено, то остается предположить одновременное существование в системе активных и неактивных (или чрезвычайно сильно различающихся по активности) цепей при условии обратимых переходов между ними. Остается выбор между двумя допущениями: либо мало активной формой является цепь $\sim S^{-}Li^{+}$, т. е. контактная ионная пара, резко уступающая по реакционной способности разделенной паре $\sim S^{-}[ТГФ \cdot Li]^{+}$, либо ассоциат типа $(\sim S^{-}Li^{+})_n$. При справедливости второго допущения, которое представляется не менее вероятным, упомянутый выше ассоциат должен быть включен в равновесие (IV-18), а соответствующая константа ассоциации — в константу k уравнения (IV-17).

Существование сложной многокомпонентной системы равновесных реакций выявлено также во втором из отмеченных нами процессов, а именно при полимеризации пропиленсульфида в ТГФ под действием натрийнафталинового комплекса. В этом случае, в отличие от уже рассмотренного, заметная роль принадлежит свободным ионам.

Обратим сначала внимание на своеобразный механизм иницирования, свойственный данному процессу. При взаимодействии анионрадикала нафталина с пропиленсульфидом при -78°C происходит мгновенное превращение (IV-19), за которым следует медленная реакция (IV-20):



¹ Подробнее это было рассмотрено на примерах литийорганических карбанионных цепей (см. стр. 48).

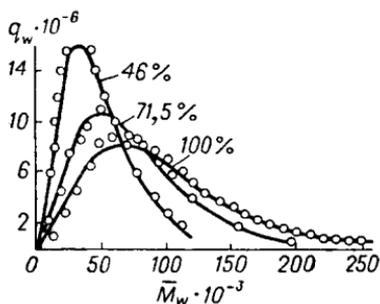
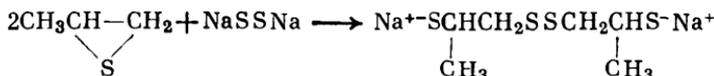


Рис. IV-4. МВР полимеров, образующихся в системе пропиленсульфид — бутиллитий — ТГФ при -25°C , концентрации мономера 2,46, инициатора $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и различной конверсии [14].

Заключения об относительной скорости реакций (IV-19) и (IV-20) основаны на мгновенном исчезновении характерной для анион-радикала нафталина зеленой окраски, сопровождающейся выделением пропилена, с одной стороны, и на постепенном изменении электропроводности системы — с другой.

Малая скорость реакции (IV-19) обуславливает медленное иницирование, которое протекает с индукционным периодом даже при -30°C . Это явление устраняется при использовании «посева», т. е. низкомолекулярных «живых» цепей, полученных под действием того или иного анионного инициатора (натрийнафталина, натриймеркаптида и др.). Если исходить из продукта реакции (IV-20), то акт иницирования запишется в виде уравнения:

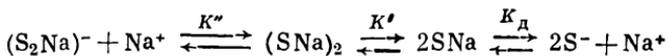


За пределами стадии иницирования скорость полимеризации при условии $[\text{C}] \leq 0,001$ моль/л подчиняется закону

$$v = k_2 [\text{M}] [\text{C}]^{0,5}$$

где $k_2 = k_2' + k_2'' (K_{\text{II}}/[\text{C}]^{0,5})$, отвечающему параллельному протеканию реакции роста на ионных парах и свободных ионах (см. стр. 29).

При $[\text{C}] > 0,001$ порядок реакции по инициатору уменьшается, зависимость электропроводности системы от $[\text{C}]$ отклоняется от линейного хода и обнаруживается ассоциация растущих цепей; о последнем свидетельствует существенное различие вязкости растворов активных и дезактивированных макромолекул. Это можно пояснить равновесием:



где SNa — ионная пара; $(\text{SNa})_2$ — ассоциат, включающий две ионные пары; $(\text{S}_2\text{Na})^-$ — ассоциат ионной пары со свободным ионом S^- .

Уравнения, характеризующие частные константы этого равновесия, т. е.

$$K' = \frac{[\text{SNa}]^2}{[(\text{SNa})_2]}; \quad K'' = \frac{[(\text{SNa})_2]}{[(\text{S}_2\text{Na})^-]^2}; \quad K_d = \frac{[\text{S}^-]^2}{[\text{SNa}]}$$

приводят к следующему выражению для концентрации свободных ионов:

$$[S^-] = K_d (K'K'')^{0.5}$$

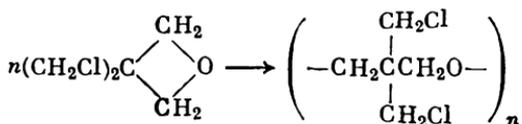
В условиях $[C] \leq 0,001$, при которых ассоциация (по данным вискозиметрии) практически отсутствует, удалось оценить индивидуальные константы скорости [в л/(моль·с)] реакции роста пропиленсульфида в среде различных растворителей [16, 17]:

	k_2'	k_2''
Тетрагидрофуран (-30°C) . . .	$4 \cdot 10^{-3}$	12
Тетрагидропиран (20°C) . . .	$58 \cdot 10^{-3}$	250

Отношение k_2''/k_2' в случае пропиленсульфида совпадает с величинами, свойственными карбанионным активным центрам, а не полиоксиэтиленовым цепям. Возможно, что этот факт обусловлен меньшей основностью атомов S по сравнению с кислородом и отсутствием вследствие этого заметной роли эффектов, которые привлекаются для интерпретации особого поведения цепей типа $\sim\text{CH}_2\text{O}^-\text{Mt}$ (см. стр. 155). Заметим, что весьма близкими оказались константы k_2' и k_2'' , рассчитанные тем же способом для случая полимеризации пропиленсульфида с участием растущих цепей с противоионом $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^-$: 2 и 6 л/(моль·с) при -30°C в ТГФ соответственно [17]. Возможно, что здесь ионные пары существуют в разделенной форме.

Катионные системы

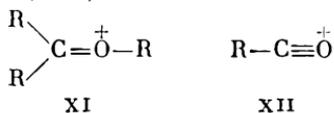
Катионная полимеризация циклических простых эфиров, ацеталей и сульфидов охватывает большой круг мономеров, различающихся размером цикла, числом и природой заместителей. В частности, из процессов катионной полимеризации незамещенных кислородсодержащих мономеров в большей или меньшей степени охарактеризованы процессы катионной полимеризации от трех- до восьми-членных циклов. Внимание, которое к себе привлекают различные представители этого класса соединений, обусловлено как широкими возможностями исследования влияния различных структурных и электронных факторов на их реакционную способность, так и полезными практическими свойствами соответствующих полимеров. При этом сразу же выявляются преимущества катионных систем перед анионными. Например, ценным полимером, отличающимся хорошими механическими свойствами, которые сочетаются с огнестойкостью, является продукт полимеризации 3,3-бис(хлорметил)оксабутана. Реакция его образования



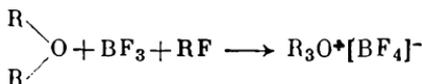
возможна только при катионном, но не анионном инициировании.

Для полимеризации кислородсодержащих циклов пригодны различные катионные инициаторы, в том числе соли оксония. При общем рассмотрении катионных инициаторов (см. стр. 103) оксониевые соли лишь упоминались, поэтому необходимо дать их краткую характеристику, тем более что растущие цепи рассматриваемых мономеров в катионных системах также являются оксониевыми солями; это относится и к процессам, инициированным протонными агентами и солями карбония.

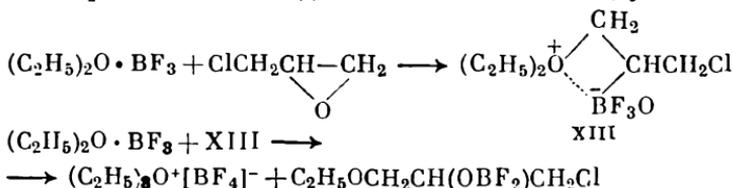
Любую оксониевую соль можно представить в виде ионной пары общего типа $\text{>O}^+\text{Y}^-$, где Y — противоион. При классификации катионного компонента этих пар исходят из природы и числа заместителей при кислороде. Строго говоря, термин оксониевый ион относится к производным с тремя заместителями, т. е. к первичным, вторичным и третичным ионам $\text{R}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$, $\text{R}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$, $\text{R}_3\overset{+}{\text{O}}$, которые нередко называют моно-, ди- и триалкилоксониевыми ионами. Число заместителей может быть и меньшим, как это показывают следующие структуры, за которыми закреплены названия оксониевый (XI) и ацилиевый (XII) ионы:



В качестве инициаторов чаще всего используют триалкилоксониевые соли. Они образуются при *O*-алкилировании простых эфиров, которое приводит к устойчивым продуктам при условии одновременного образования достаточно стабильного противоиона:



К триалкилоксониевым солям приводит также взаимодействие эфира фтористого бора и аналогичных ему комплексов с напряженными кислородсодержащими циклами. Механизм этой реакции детально исследован на примере эпихлоргидрина, который часто используется в каталитических количествах как активатор полимеризации других гетероциклов. Его действие поясняет следующая схема:

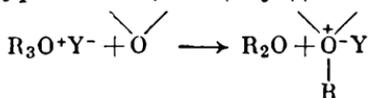


Комплекс XIII образуется быстро и постепенно переходит в более устойчивую оксониевую соль, выполняющую далее функцию инициатора, если описанное взаимодействие проводится в присутствии другого мономера.

Наиболее часто используются триалкилоксониевые соли с противоионами BF_4^- , SbCl_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , отличающимися отсутствием

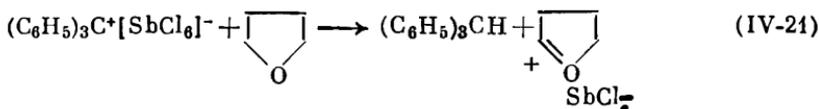
склонности к деалкилированию оксониевого иона, т. е. к отщеплению соответствующего простого эфира.

Реакция иницирования полимеризации кислородсодержащих циклов под действием триалкилоксониевых солей протекает по следующему уравнению, общему для простых эфиров и ацеталей:

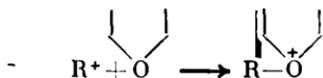


Вывод о таком механизме основан на результатах исследования полимеризации ТГФ под действием меченого инициатора $(^{14}C_2H_5)_3O^+[BF_4]^-$; установлено хорошее совпадение молекулярных весов полимеров, рассчитанных по конечным группам и по данным осмометрических измерений [18].

При использовании карбониевых инициаторов образование оксониевого иона мономера происходит через промежуточную стадию отщепления гидрид-иона от С-атома, находящегося в α -положении к кислороду. Это приводит к оксениевым ионам, что, в частности, установлено на примере тетрагидрофурана [19]:

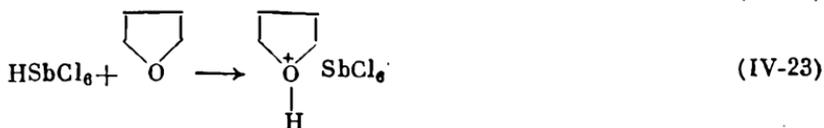
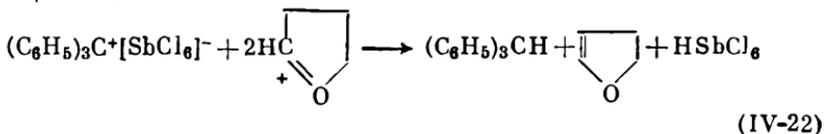


Отсутствие трифенилметильных групп в полимере наряду с фактом образования трифенилметана в данной системе исключает предположение о более простом механизме иницирования, а именно:



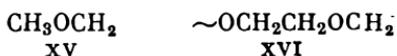
Отмеченная в начале настоящего параграфа возможность непосредственного присоединения катиона с образованием оксониевого иона мономера [см. уравнение (IV-7)] реализуется при условии протонного иницирования и в некоторых специальных случаях (см. стр. 163).

Оксениевый ион, образовавшийся по реакции (IV-21), претерпевает далее повторное отщепление гидрид-иона с образованием дигидрофурана, чему, по-видимому, сопутствует возникновение HCl и $SbCl_5$. Комбинация последних двух агентов, которая формально может быть записана как $HSbCl_6$, очевидно, и является инициатором полимеризации ТГФ:

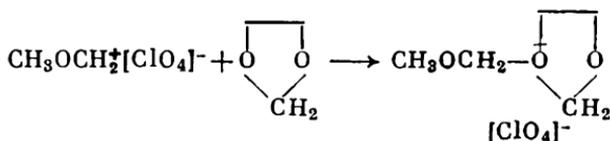


Далее, оксониевые ионы отличаются большей устойчивостью, чем карбониевые, и реакцию роста по уравнению (IV-25) можно считать энергетически более выгодным процессом. Наконец, установленный для определенных случаев механизм взаимодействия карбониевых агентов с кислородсодержащими гетероциклами [см. уравнения (IV-21) и (IV-22)] в течение ряда лет оправдывал сомнения в возможности непосредственного присоединения катионных активных центров карбониевой природы к мономеру, которое предусматривается механизмом (IV-24).

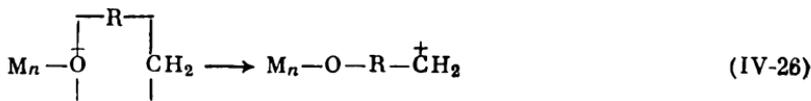
Последний из приведенных выше доводов утратил силу в связи с появлением новых данных Яаакса, свидетельствующих о способности катионных активных центров типа ROCH_2^+ реагировать с мономером по механизму общего вида (IV-7а). Это обнаружено при изучении полимеризации диоксолана под действием метоксиметилперхлората, катионный компонент которого ион (XV) моделирует карбониевую форму диоксолановых растущих цепей (XVI):



Реакция при 0 °С в хлористом метиле приводит к образованию полимера, содержащего близкое к теоретическому число метокси-групп [22]. Следовательно, иницирование протекает в данном случае по уравнению ¹:



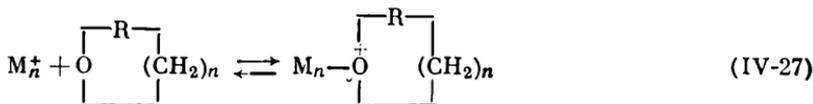
Этот факт, являющийся веским аргументом в пользу возможного участия карбониевых ионов в реакции роста, не следует противопоставлять механизму (IV-25). Вполне вероятно периодическое возникновение карбониевой формы активных центров на стадии роста, протекающей преимущественно через оксониевые ионы. Существование переходов



позволяет просто объяснить важную специфическую черту катионной полимеризации циклических простых эфиров и ацеталей, состоящую в тенденции растущих цепей к реакции «переоксонирования», т. е. к передаче активного центра с конца цепи на одно из внутренних звеньев той же или другой макромолекулы. Особенно интересно

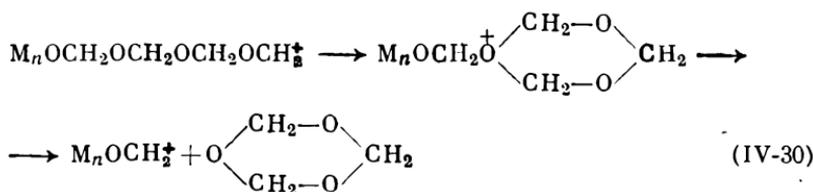
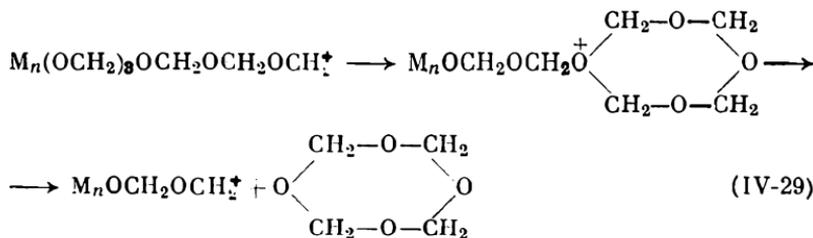
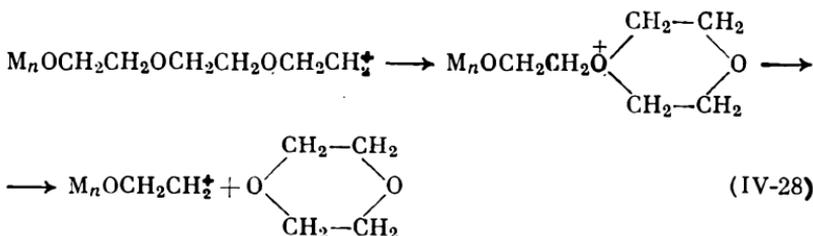
¹ Эта реакция реализуется при достаточно высокой концентрации мономера. В модельных условиях ($[\text{M}] = 1,2$ и $[\text{C}] = 0,5$ моль/л) основное направление реакции — образование диоксоланового иона и диметилового эфира [23].

что при мономолекулярном механизме такого взаимодействия могут отщепляться как молекулы исходного мономера [см. уравнение (IV-13)], так и другие фрагменты растущей цепи различной сложности. Поэтому необходимо принимать во внимание отщепление молекулы мономера в результате не только обратимости акта роста



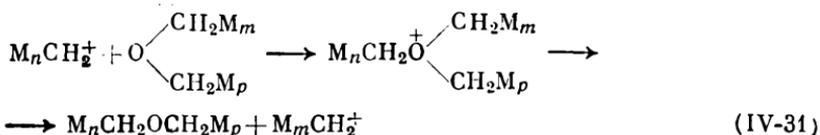
но и последовательности реакций типа (IV-13) и (IV-20).

Так, при полимеризации окиси этилена отщепляется молекула диоксана, при полимеризации триоксана — молекула тетраоксана, а при полимеризации тетраоксана — молекула триоксана:



Конечно, цепи, образующиеся при полимеризации триоксана и тетраоксана, тождественны и совпадают с растущими катионными цепями формальдегида. Мы прибегли к несколько различному их написанию для большей наглядности механизма реакций (IV-29) и (IV-30).

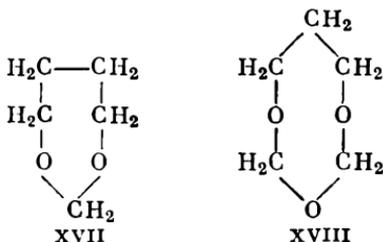
При бимолекулярных реакциях подобного рода образуются ациклические триалкилоксониевые ионы, расщепляющиеся далее по реакции (IV-31), аналогичной приведенным выше:



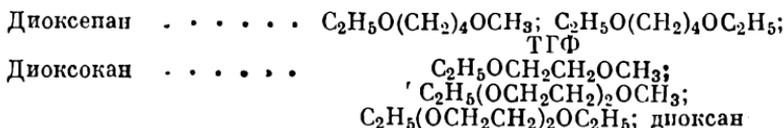
Реакция (IV-31) может быть основой для синтеза блоксополимеров при условии проведения полимеризации некоторого мономера в присутствии готового полимера другой природы. Один из примеров — полимеризация диоксолана (M_1) в растворе, содержащем политетрагидрофуран (M_2), в результате которой образуются блоксополимеры:



Бимолекулярные акты типа (IV-31) могут также протекать с участием неизрасходованного или регенерированного инициатора. Разнообразие конечных продуктов таких реакций показывают данные Ямаситы, полученные при изучении взаимодействия тетрафторбората триэтилоксония с 1,3-диоксациклогептаном (XVII) и 1,3,6-триоксациклооктаном (XVIII); эти соединения называют также диоксепаном и триоксоканом:



Длительное выдерживание соответствующих эквимолекулярных смесей при 0 °С в CH_2Cl_2 и последующая их обработка метилатом натрия приводит, наряду с полимерами, к разнообразным низкомолекулярным продуктам, например [24]:



Естественно, что образование ТГФ в первом случае и диоксана во втором обусловлено внутримолекулярными превращениями, аналогичными реакциям (IV-27) и (IV-29).

Влияние описанных мономолекулярных актов на течение процесса полимеризации определяется реакционной способностью и равновесной концентрацией отщепляющихся мономеров. Рассмотрим

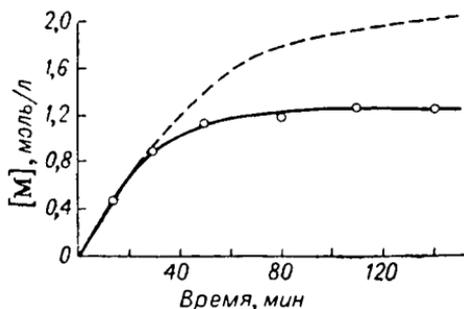
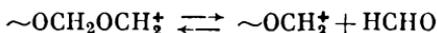


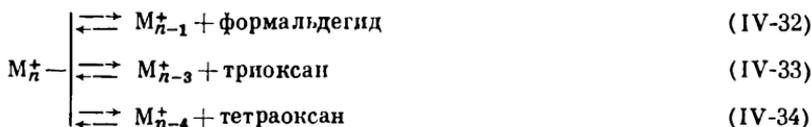
Рис. IV-5. Кинетика полимеризации окиси этилена под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в дихлорэтаноле при 20°C (концентрация BF_3 0,02, воды 0,074, мономера 2 моль/л) [28]:

— расход мономера на образование полиэтиленоксида; - - - суммарный расход мономера.

этот вопрос на примере полиоксиметиленовых цепей, которым, помимо реакций (IV-29) и (IV-30), свойственно отщепление формальдегида:



Поэтому общее равновесие (IV-27) в данном случае следует записать в виде схемы:



где n — число групп OCH_2 .

Подчеркнем, что в реакциях (IV-32)—(IV-34) отщепляются мономеры, различающиеся по своей реакционной способности, но природа растущих цепей остается неизменной. Следовательно, реакция полимеризации любого из этих мономеров уже на ранней стадии процесса фактически становится сополимеризацией трех мономеров, протекающей на тождественных активных центрах¹.

Различие в относительной роли параллельных реакций (IV-32)—(IV-34) для систем с разными исходными мономерами становится очевидным при сопоставлении процессов полимеризации формальдегида и триоксана. Константа скорости реакции роста первого из них примерно на два порядка превышает соответствующую величину для второго [25]. Поэтому образование триоксана при полимеризации формальдегида не отражается на кинетике процесса. Напротив, при полимеризации триоксана реакция (IV-32), в силу столь значительного различия в константах роста, вызывает возникновение индукционного периода, в течение которого единственным наблюдаемым эффектом является выделение формальдегида. Лишь после достижения равновесной концентрации этого мономера индукционный период заканчивается и начинается реакция полимеризации. Поскольку равновесная концентрация формальдегида в обычных условиях полимеризации невысока (0,06 моль/л при 30°C), введение в реакцию

¹ В действительности процесс еще сложнее, так как от полиоксиметиленовых цепей отщепляются также циклические ацетали большего размера.

смесь порции формальдегида, отвечающей его равновесной концентрации, устраняет индукционный период.

Обратимость реакций роста существенно отражается на кинетике полимеризации в случае больших величин $[M]_p$, свойственных пятичленным кислородсодержащим циклам — тетрагидрофурану (2,2 моль/л при 0 °С) [26] и диоксолану (1 моль/л при 60 °С) [27]. В таких случаях равновесие (IV-27) необходимо учитывать в кинетических уравнениях, т. е. оперировать в них не суммарной концентрацией мономера, а разностью $[M_0] - [M]_p$. В условиях медленного иницирования и отсутствия реакций обрыва это приводит к следующему выражению для общей скорости полимеризации:

$$v = k_1[C]_0([M]_0 - [M]_p) + k_2([C]_0 - [C])([M]_0 - [M]_p) \quad (IV-35)$$

При быстром иницировании уравнение (IV-35) переходит в выражение:

$$v = k_2[C]_0([M]_0 - [M]_p) \quad (IV-36)$$

Заметим, что отщепление фрагментов растущей цепи является необратимой реакцией при условии образования неполимеризующихся соединений. Показательно в этом отношении образование диоксана при полимеризации окиси этилена [см. уравнение (IV-28)], когда обе реакции протекают параллельно в течение всего процесса (рис. IV-5). Уравнение (IV-36) соблюдается во многих случаях полимеризации ТГФ и диоксолана при иницировании триалкилоксониевыми и карбониевыми солями с различными противоионами. Полученные на основе этого уравнения линейные зависимости (один из примеров приведен на рис. IV-6) использованы для расчета величин k_2 . В частности, такие величины получены для полимеризации ТГФ под действием солей триэтилоксония в CH_2Cl_2 при 0 °С [29]:

Противоин	$[BF_4]^-$	$[PF_6]^-$	$[SbF_6]^-$	$[ClO_4]^-$
$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль · с)	4,83	4,19	5,89	4,10

Более точными следует считать константы, полученные аналогичным образом, но на основе непосредственно установленной концентрации активных центров, т. е. при использовании уравнения:

$$v = k_2[M^*]([M]_0 - [M]_p) \quad (IV-37)$$

Величину $[M^*]$ удастся установить путем обработки реакционной смеси на определенной стадии процесса фенолятом натрия и

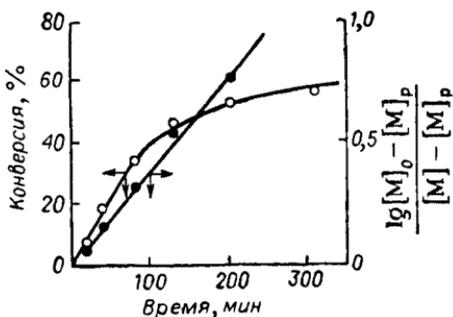


Рис. IV-6. Кинетика полимеризации тетрагидрофурана под действием $(C_2H_5)_3OPF_6$ в хлористом метиле при 0 °С и концентрации мономера 7,49, инициатора $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л [29].

ТАБЛИЦА IV-3

Константы скорости реакции роста циклических простых эфиров, рассчитанные на основе данных о концентрации активных центров [30]

Мономер	Инициатор	Растворитель	Температура, °C	k_2 , л/(моль·с)
ТГФ	$(C_2H_5)_3OBF_4$	CH_2Cl_2	0	0,004
Оксациклобутан	BF_3 —ТГФ—ЭХГ ¹	Метилциклогексан	—20	0,18
3-Метилотсациклобутан	То же	То же	—20	0,92
3,3-Диметилотсациклобутан	»	»	—20	3,4

¹ ЭХГ—эпихлоргидрин. О его роли как компонента иницирующих систем см. стр. 160.

последующего анализа полимеров на содержание фенокси групп. Саегуса применил этот метод, в частности, к ТГФ, оксациклобутану и некоторым его замещенным¹. Величины, полученные при полимеризации указанных мономеров, приведены в табл. IV-3.

Отклонения от кинетического закона (IV-36) могут наблюдаться при протекании реакций кинетического обрыва. По-видимому, при проведении полимеризации в области невысоких температур основной причиной актов обрыва является присутствие неконтролируемых примесей, в особенности воды. Специальное внимание этому уделено в исследованиях Медведева с сотрудниками по полимеризации ТГФ и диоксолана, инициированной триалкилоксониевыми солями [31—33]. При условии $[H_2O] > [C]$ присутствие воды снижает скорость процесса и он прекращается до достижения равновесной концентрации мономера. Причина этого явления состоит в превращении триалкилоксониевых ионов под действием воды в диалкилоксониевые. Этот вывод основан на инертности соли $[(C_2H_5)_2OH]^+[SbCl_6]^-$ по отношению к ТГФ в условиях, при которых соответствующая триэтилоксониевая соль инициирует полимеризацию того же мономера [32]. Естественно, что к данному случаю приложимо уравнение (IV-37) при условии учета необратимого расходования активных центров, скорость которого выражает следующее уравнение ($[H_2O]_t$ —концентрация воды в данный момент):

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_3[M^*][H_2O]_t \quad (IV-38)$$

При быстром и полном превращении инициатора в активные центры справедливо выражение:

$$[H_2O]_t = [H_2O]_0 - [C] - [M^*]_t \quad (IV-39)$$

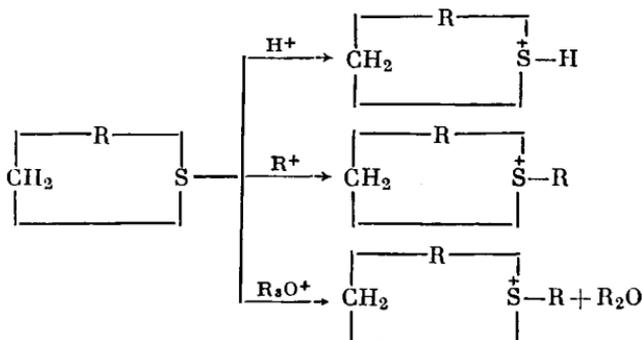
Из уравнения (IV-38) и (IV-39) получим:

$$[M^*] = \frac{[C]([H_2O]_0 - [C])}{[H_2O]_0 \{ \exp k_3([H_2O]_0 - [C]) \} - [C]} \quad (IV-40)$$

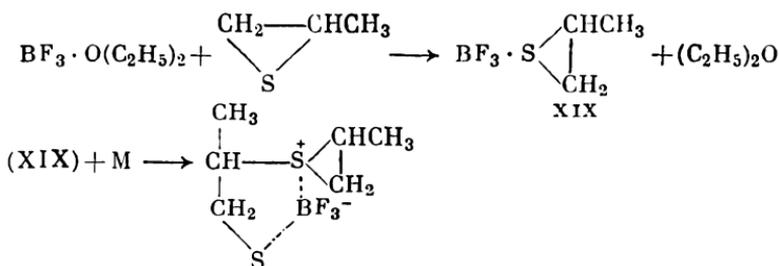
¹ В использованных условиях величина $[M]_p$ для четырехчленных циклов равна нулю.

Подстановка (IV-40) в (IV-37) приводит к выражению скорости полимеризации, которое хорошо согласуется с данными, полученными для системы ТГФ — $(C_2H_5)_3O^+ [SbCl_6]^- - H_2O$ при 20 °С.

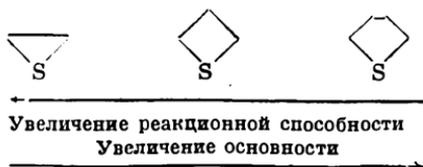
Обратимся к катионной полимеризации циклических сульфидов, активными центрами в случае которой являются сульфониевые ионы. Из разнообразных инициаторов, способных вызвать эти процессы, отметим протонные, карбониевые и оксониевые агенты, действие которых описывают уравнения:



Из других инициаторов заслуживает внимания эфира фтористого бора, для которого, по аналогии с механизмом образования активных центров в системе $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 - ЭХГ$ (стр. 160), принята схема, показанная ниже на примере пропиленсульфида [14]:



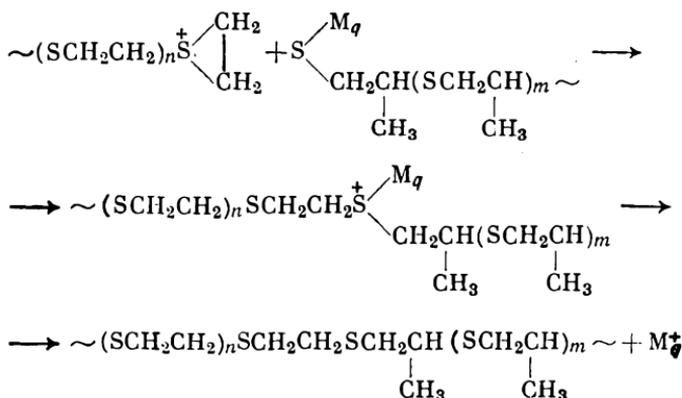
К полимеризации по катионному механизму способны 3-, 4- и 5-членные циклические сульфиды, причем их реакционная способность согласуется с рядом напряженности и противоположна ряду основности:



Напомним, что в случае аналогичных кислородсодержащих мономеров подобная корреляция отсутствует; наиболее напряженный трехчленный цикл уступает по своей активности в катионной полимеризации более основному четырехчленному циклу.

Процессы полимеризации циклических сульфидов более подробно изучены на примерах этилен- и пропиленсульфида под действием различных инициаторов в разных средах. В частности, в системе пропиленсульфид — эфират фтористого бора — хлористый этил полимеризация протекает без реакций кинетического обрыва при быстром инициировании, о чем свидетельствует отсутствие индукционного периода. Эти обстоятельства, вместе с установленными первыми порядками реакции полимеризации по инициатору и мономеру, позволяют принять суммарную константу скорости полимеризации за константу реакции роста. При 20 °С она составляет 3,35 л/(моль·мин) [34].

Полимеры, образующиеся в данной системе, отличаются относительно широким молекулярно-весовым распределением, которое заметно меняется с конверсией. Это явление обусловлено реакциями межцепного обмена, относительная роль которых возрастает по мере увеличения концентрации полимера. Протекание таких реакций было установлено путем проведения полимеризации в присутствии меченого диэтилсульфида и последующего обнаружения ¹⁴С в полимере. Из данных по содержанию меченых этильных групп в зависимости от исходного отношения мономер/диэтилсульфид рассчитана относительная константа передачи цепи на указанный агент (т. е. k_4/k_2), которая найдена равной 0,002 при 20 °С [34]. По-видимому, по порядку эта величина совпадает с константой передачи на полимер. Межцепной обмен, так же как и в случае циклических простых эфиров, позволяет синтезировать блоксополимеры при проведении реакции полимеризации в присутствии готовых полимерных цепей другого мономера. Такой эффект, установленный в системе пропиленсульфид — этиленсульфид, является результатом реакций:



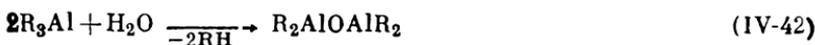
Существование блоков двух типов в макромолекулах, образующихся в этой системе, следует из данных рентгеноструктурного анализа (полиэтиленсульфид кристаллический, а использованный полипропиленсульфид обладал аморфным строением).

Системы на основе алкоксипроизводных алюминия и цинка

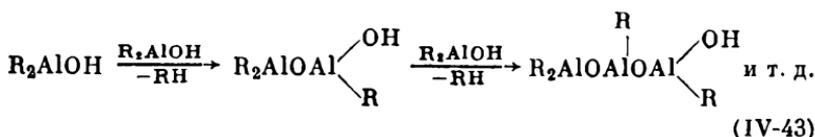
К числу инициаторов полимеризации гетероциклов, заслуживающих специального внимания, относятся системы R_3Al-H_2O и R_2Zn-H_2O , проявляющие значительную активность и способность к образованию высокомолекулярных полимеров при отношении исходных компонентов близком к эквимолекулярному. В частности, они пригодны для полимеризации 3—5-членных циклических простых эфиров.

Механизм действия этих систем сложен. Принципиально они способны к генерированию как катионных, так и анионных активных центров, причем выбор между соответствующими механизмами полимеризации нередко связан со значительными затруднениями. Вопрос решается просто в случае мономеров, способных к полимеризации только по катионному типу. В связи с этим мы остановимся сначала на 4- и 5-членных циклах.

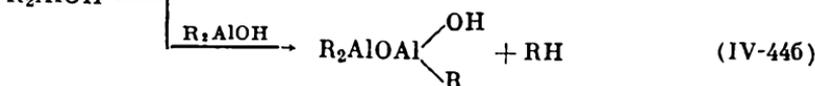
Прежде всего рассмотрим взаимодействие компонентов иницирующих систем. Выберем для примера триалкилалюминий и ограничимся двумя случаями: эквимолекулярное отношение реагентов [уравнение (IV-41)] и двукратный избыток R_3Al [уравнение (IV-42)]:



Для продукта реакции (IV-41) нетрудно представить дальнейшие возможные превращения:



Суммарный результат взаимодействия при отношении $[R_3Al] : [H_2O] = 2$ можно лишь формально описать уравнением (IV-42). Фактически и в этих условиях неизбежна стадия образования продукта (XIX), для которого даже при избытке R_3Al [вероятны следующие реакции:



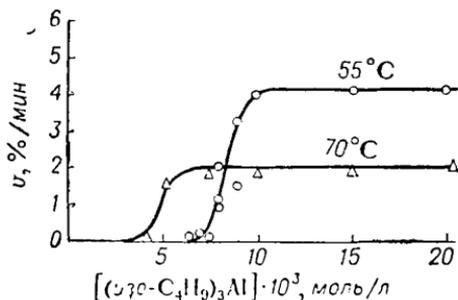


Рис. IV-7. Кинетика полимеризации 3,3-бис(хлорметил) оксациклубутана под действием системы $(i\text{-}C_4H_9)_3Al-H_2O$ в хлорбензоле при концентрации мономера 0,15 моль/л и различных температурах [35].

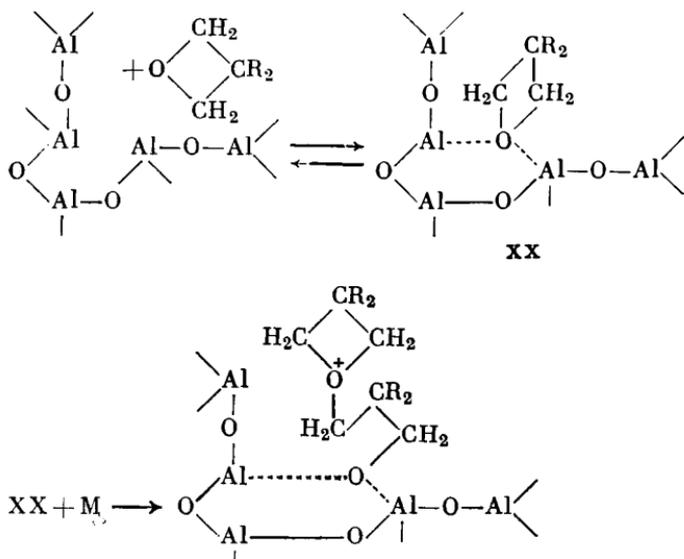
Оценить действительную роль этих направлений позволяют данные о влиянии отношения $[R_3Al]/[H_2O]$ на скорость полимеризации. Очевидно, что при решающем значении реакции (IV-44a) скорость полимеризации должна быть чувствительной к изменению концентрации R_3Al (при $[H_2O] = \text{const}$) вплоть до равенства указанного отношения двум. На практике оптимальным обычно оказывается отношение компонентов иницирующих систем $R_nMt : H_2O = 1$, причем избыток металлалкила не влияет на течение процесса. Показательна в этом отношении полимеризация 3,3-бисхлорметил-оксациклубутана (БХМО), данные о которой приведены на рис. IV-7. Как мы видим, за пределами эквимолекулярного отношения компонентов иницирующей системы зависимость скорости и степени полимеризации от $[R_3Al]$ исчезает. Следовательно, скорость реакции (IV-44b) существенно превышает скорость реакции (IV-44a). Поэтому активным агентом в данной системе должна быть приписана структура сложных алюмооксидов, а не простейшего их представителя $R_2AlOAlR_2$.

Из характера кривых, приведенных на рис. IV-7, следует также, что наличие активного водорода в каждом из алюмооксидов, образующихся в соответствии с последовательностью актов (IV-43), не определяет иницирующую активность системы. В противном случае избыток R_3Al должен был бы оказывать дезактивирующее действие, а этого не наблюдается¹. Изложенное приводит к заключению, что активность способны проявить алюмооксиды, содержащие некоторый минимум звеньев $-OAl(R)O-Al(R)O-Al(R)-$.

Рассмотрим сначала полимеризацию БХМО, катионный механизм полимеризации которого не вызывает сомнения. Сформулировать схему этого процесса попытался Пенчек с учетом отмеченных выше фактов, а также результатов, показывающих, что на образование каждой макромолекулы расходуется несколько молекул воды; последнее обстоятельство является еще одним серьезным доводом в пользу взаимодействия мономера с алюмооксидной цепочкой. Предложенный механизм предусматривает первоначальное обра-

¹ Первоначально допускалось, что полимеризацию в рассматриваемых системах вызывает катионная форма продукта (XIX), т. е. агент $H^+[R_2AlO]^-$.

зование циклического комплекса (XX), взаимодействие которого со второй молекулой мономера приводит к оксониевым центрам (где $R = CH_2Cl$) [35]:



Специфика поведения обычных катионных инициаторов при полимеризации 4- и 5-членных циклов, а именно, возможность их активации в присутствии каталитических количеств напряженных циклов, характерна и для систем R_nMt-H_2O . Один из примеров — полимеризация ТГФ под действием трехкомпонентного инициатора триэтилалюминий — вода — ЭХГ. Процесс охарактеризован количественно с помощью описанного уже метода определения концентрации активных центров (стр. 167). Как показано, реакция при $0^\circ C$ протекает с индукционным периодом, в течение которого концентрация активных центров постепенно возрастает, далее она остается постоянной (рис. IV-8). Изменение отношения компонентов иницирующей системы, существенно отражающееся на общей скорости процесса, практически не влияет на константу скорости реакции роста (табл. IV-4).

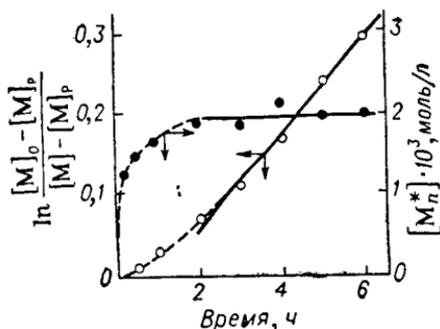


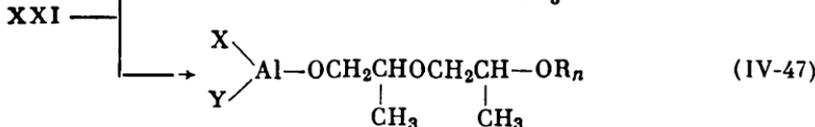
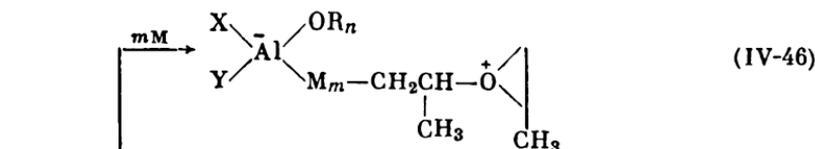
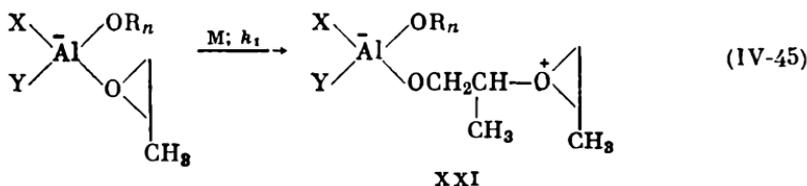
Рис. IV-8. Кинетика полимеризации ТГФ под действием системы $(C_2H_5)_3Al-H_2O$ (2 : 1) — ЭХГ в отсутствие растворителя при $0^\circ C$ и концентрации мономера 12,0; $(C_2H_5)_3Al$ 0,566; ЭХГ 1,70 моль/л [36].

ТАБЛИЦА IV-4
 Полимеризация в системе
 ТГФ — $[(C_2H_5)_3Al] - H_2O - ЭХГ$ [37]

Температура, °С	Концентрация компонентов, моль/л			$k_p \cdot 10^3$, л/(моль·с)
	[M]	$[(C_2H_5)_3Al]$	[ЭХГ]	
0	11,7	0,370	0,278	5,90
	11,9	0,292	0,141	5,71
	12,1	0,164	0,127	5,29
25	11,7	0,238	0,132	46,6
	11,4	0,427	0,141	44,1
	11,3	0,489	0,133	46,4

Примечание. Мольное отношение $[(C_2H_5)_3Al] : H_2O = 2$; константа скорости реакции роста k_p рассчитана по уравнению (IV-37).

Переходя к полимеризации 3-членных циклов, подчеркнем, что алкилпроизводные алюминия и цинка проявляют по отношению к ним значительную активность только в качестве компонентов бинарных систем с участием воды, спиртов, некоторых других агентов или более сложных трехкомпонентных систем. Такие комбинации нередко позволяют синтезировать стереорегулярные полимеры с молекулярным весом порядка 10^6 . Подобный эффект достигается, например, при полимеризации окиси пропилена под действием систем $(CH_3)_3Al - H_2O$ и $(C_2H_5)_2Zn - H_2O$. Сложность в установлении типа активных центров в этих случаях обусловлена возможностью принципиально различных направлений реакции роста даже при одном и том же исходном агенте. Это иллюстрирует схема Кокли [38], предусматривающая катионный [уравнения (IV-45) и (IV-46)] и анионный [уравнение (IV-47)] механизмы действия алкоксидных инициаторов на основе производных алюминия:



Сходным образом интерпретирует Цурута [39] полимеризацию окиси пропилена под действием системы $(C_2H_5)_2Zn - H_2O$. В при-

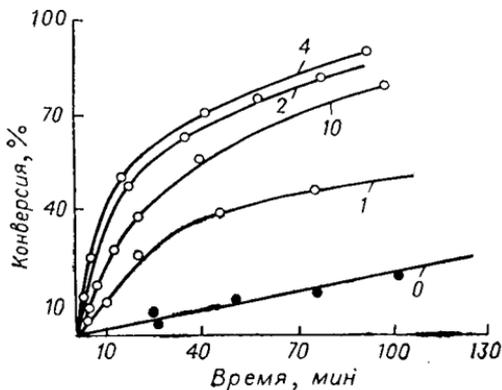


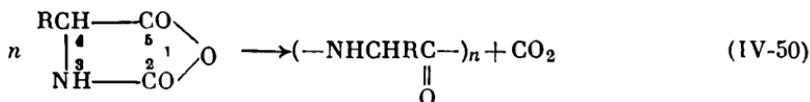
Рис. IV-9. Влияние ТГФ на кинетику полимеризации бутилглицидилового эфира в системе $(C_2H_5)_3Al-H_2O$ (2 : 1) — хлорбензол при $60^\circ C$, концентрации бутилглицидилового эфира 1,77; $(C_2H_5)_3Al$ 0,05 моль/л и различном молярном отношении ТГФ/ $(C_2H_5)_3Al$ [40].

процессов. Обратное явление, которое иллюстрируют рис. IV-9 и IV-10, конечно, не укладывается в эти рамки. По-видимому, здесь мы встречаемся с действием ТГФ как электронодонора, вызывающего активацию существующих в системе центров анионной природы или же образование анионных активных центров, которые возникли лишь в результате модифицирующего влияния ТГФ. Более определенные заключения по этому поводу были бы преждевременными.

Полимеризация *N*-карбоксиянгидридов α -аминокислот

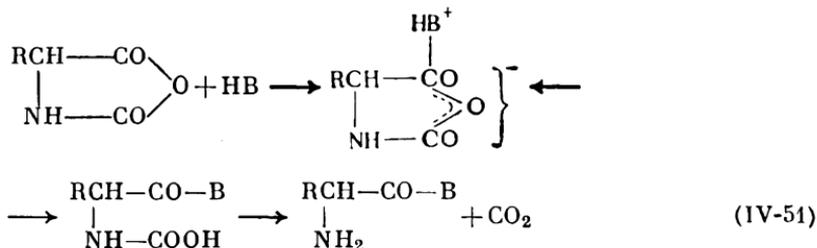
N-Карбоксиянгидриды α -аминокислот (*N*-КА) заслуживают особого внимания как мономеры, из которых могут быть получены синтетические полипептиды разнообразного строения, в том числе близкие к природным белкам, что достигается при сополимеризации различных *N*-КА. Несмотря на некоторую общность механизма полимеризации *N*-КА в определенных системах и полимеризации лактамов, мы сочли целесообразным выделить первую из групп указанных мономеров для краткого самостоятельного рассмотрения. Это вызвано прежде всего своеобразным характером соответствующих процессов, совмещающих в себе черты типичных реакций поликонденсации и аддитивной полимеризации. Кроме этого, к числу активных иницирующих агентов по отношению к *N*-КА относятся алкилпроизводные алюминия и цинка; особенности их действия удобно рассмотреть после изложенного на стр. 171—175.

Сходство между реакциями образования полипептидов из *N*-КА (которые могут рассматриваться как смешанные ангидриды ациламино кислот и карбаминовой кислоты) и поликонденсационными процессами состоит в отщеплении молекулы CO_2 , сопутствующем каждому акту присоединения мономера к растущей цепи:



Стадия отщепления CO_2 обратима; в большинстве случаев скорость реакции (IV-50) замедляется с повышением давления CO_2 . В то же время полимеризация *N*-КА позволяет получить полимеры с молекулярным весом до 10^6 и узким МВР. При этом нередко соблюдается простое правило $\bar{P}_n = [\text{M}]/[\text{C}]$, что свойственно многим процессам анионной полимеризации. Заметим, что обычные процессы поликонденсации, например синтез полиамидов или полиэфиров из соответствующих бифункциональных соединений, приводят к образованию полимеров с молекулярным весом порядка $1 \cdot 10^4$ при широком МВР; существенное повышение \bar{M} возможно лишь при использовании метода межфазной поликонденсации, обеспечивающего быстрое выведение отщепляющейся молекулы (например, HCl) из сферы реакции.

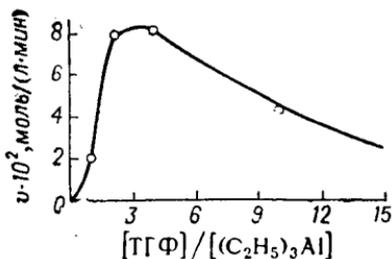
Все известные реакции полимеризации *N*-КА относятся к анионному типу, причем последовательность промежуточных стадий суммарной схемы (IV-50) существенно зависит от природы инициатора. Основными группами инициаторов, используемых для синтеза полимеров *N*-КА, являются протонные (первичные и вторичные амины) и апротонные агенты (третичные амины, металлалкилы, металлалкоксиды). Механизм действия первой из них описывает схема (IV-51), согласно которой молекула инициатора входит в состав полимерной цепи ($\text{B} = \text{NHR}'$ или $\text{NR}'\text{R}''$):



Конечный продукт этой реакции выполняет функцию агента HB^+ по отношению к следующей молекуле мономера, что приводит к развитию реакции роста. Как следует из результатов, полученных при использовании метода меченых атомов, декарбоксилирование протекает именно за счет второго C -атома мономера.

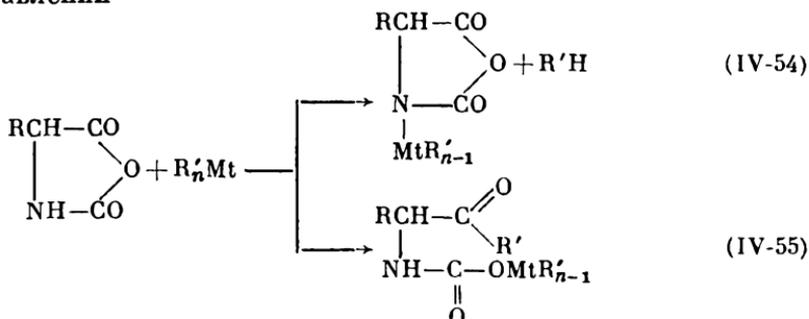
Апротонные инициаторы, как и при анионной полимеризации лактамов (см. стр. 149), отщепляют протон от H -группы мономера,

Рис. IV-10. Влияние ТГФ на скорость полимеризации бутилглицидилового эфира в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ (2 : 1) — хлорбензол при 60°C и концентрации бутилглицидилового эфира 1,77; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 0,05 моль/л [40].

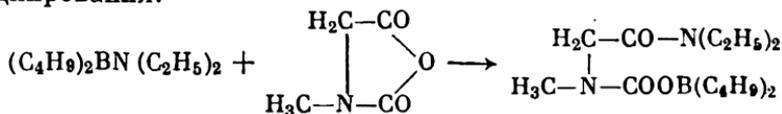
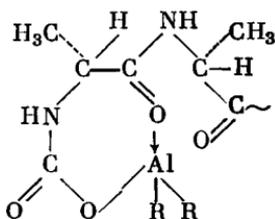


удалось Цуруте при исследовании реакции аланина ($R-CH_2$) с дибутилцинком и трибутилалюминием [41, 42].

В первом случае направление (IV-54) оказалось единственным, во втором — основным. Одно из следствий подобного различия касается суммарной кинетики сопоставляемых процессов, второе — микроструктуры образующихся полимеров. Так, эффект стереоспецифичности проявляется при полимеризации указанного выше мономера под действием алкилалюминия, но не алкилцинка. Цурута связывает это явление с возможностью внутримолекулярного комплексообразования по типу



которая отсутствует при образовании лишь активных центров ($N-KA$). Наконец, для апротонных агентов возникает возможность полимеризации $N-KA$, содержащих заместитель у азота по схеме, отличной от (IV-54). Так, ангидрид N -метилглицина (саркозина), легко полимеризующийся под действием протонных инициаторов, т. е. по схеме (IV-51), оказывается инертным по отношению к обычным апротонным агентам, например $Al(C_2H_5)_3$, $Zn(C_2H_5)_2$, R_3N . В то же время, как было недавно установлено [43], полимеризация этого мономера протекает количественно под действием производного бора $(C_4H_9)_2BN(C_2H_5)_2$. В работе [43] предложен следующий механизм иницирования:

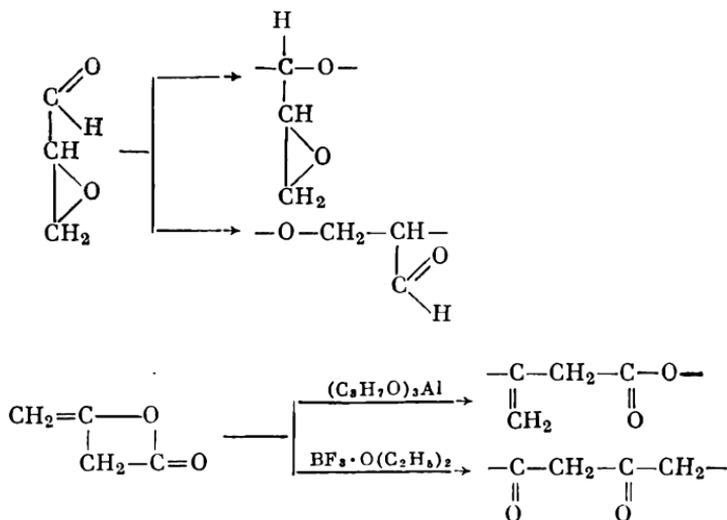


Аналогичные *N*-производные алюминия и цинка не инициируют полимеризацию того же мономера. Причина этого интересного различия в поведении сопоставляемых алкиламидов пока не ясна.

Отметим способность *N*-КА к сополимеризации с окисью пропилена под действием алкилпроизводных цинка и алюминия. Результаты, полученные для систем, которые включают *N*-КА из L-(+)-аланина и L-(—)-фенилаланина, показывают, что диалкилцинк и здесь действует по принципу отщепления протона. В случае R_3Al преобладает присоединение по карбонильной группе.

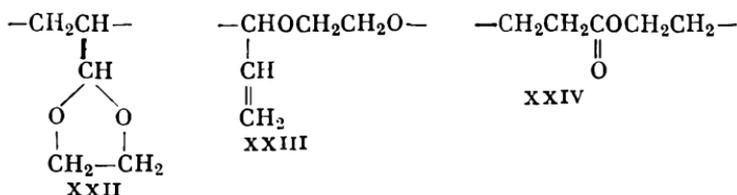
Полимеризация полифункциональных гетероциклов

При обсуждении полимеризации полярных ненасыщенных мономеров были упомянуты реакции образования звеньев различного типа при разрыве связей $C=C$ и C —гетероатом (см. стр. 75). Аналогичные случаи возможны в ряду гетероциклических соединений, содержащих связи $C=X$ и $C=C$. При полимеризации таких мономеров иногда наблюдаются параллельные акты (IV-1) и (IV-2) и разрыв связи $C=C$. Их относительная роль зависит от природы инициатора, растворителя и температуры. Ограничимся тремя наиболее типичными примерами, которыми может служить полимеризация глицидилового альдегида, дикетена и 2-винилдиоксолана. Структура и условия образования различных элементарных звеньев для полимеризации первых двух приведены ниже:

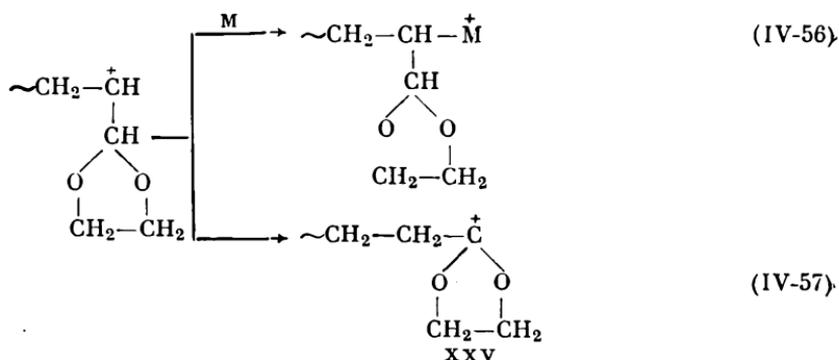


Еще одно возможное направление реакции полимеризации дикетена, т. е. образование звеньев за счет раскрытия связи $C=C$ с сохранением цикла, наблюдается лишь при свободнорадикальном инициировании. Такое явление отмечено при радикальной сополимеризации дикетена с некоторыми винильными мономерами.

Катионная полимеризация 2-винилдиоксолана сопровождается образованием трех типов звеньев:

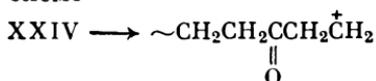


Возникновение неожиданной структуры XXIV приводит к заключению о том, что для активных центров, образующихся при разрыве связи C=C, возможны конкурирующие направления роста и изомеризации:



Реакция (IV-57) вполне аналогична актам изомеризации, известным для разветвленных олефинов (см. стр. 103).

Элементарные звенья, отвечающие структуре XXV, в полимерах не обнаружены. По-видимому, это обусловлено тем, что разрыв цикла по схеме



энергетически более выгоден, чем непосредственное участие катиона XXV в реакции роста. Некоторые из результатов, полученных Едлиньским с сотрудниками [44], приведены в табл. IV-5.

ТАБЛИЦА IV-5

Микроструктура полимеров 2-винилдиоксолана, образующихся в катионных системах [44]

Растворитель дихлорэтан.

Инициатор	Температура, °C	Содержание звеньев в полимере, %		
		XXII	XXIII	XXIV
BF ₃ · O(C ₂ H ₅) ₂ TiCl ₄	0	56,4	38,9	4,7
	0	57,1	15,1	27,8
	-78	98,1	0	1,9

Сополимеризация

Некоторые из уже приведенных в предыдущем разделе заключений о механизме образования гетероцепных макромолекул основаны на результатах исследования процессов сополимеризации. Это относится к вопросам об относительной роли факторов, определяющих реакционную способность мономеров, о принадлежности активных центров в определенных системах к тому или иному типу и о влиянии отщепления новых мономеров от растущих цепей на общее течение реакций полимеризации. Обратимся теперь к соответствующим экспериментальным данным.

Ряд активности незамещенных циклических простых эфиров, свидетельствующий о доминирующем значении основности (см. стр. 151), установлен при изучении их сополимеризации с эталонным мономером метилхлорметилноксациклубутаном (M_1). При использовании системы триэтилалюминий — вода (1 : 1) получены следующие характеристики реакционной способности мономеров M_2 (данные для 0 °C) [45]:

	$1/r_1$
Окись этилена	0,028
Оксациклубутан	0,56
Тетрагидрофуран	0,23
Тетрагидропиран	0,12

С тем же эталонным мономером проведено сопоставление рядов активности нескольких 3-членных циклов в процессах сополимеризации, которые инициированы $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и системой $(C_2H_5)_3Al - H_2O$.

Ниже приведены значения $1/r_1$ для различных мономеров:

	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (50 °C)	$(C_2H_5)_3Al - H_2O$ (0 °C)
Окись этилена	0,015	0,028
Окись пропилена	0,076	0,12
2,2-Диметилэтиленоксид	0,28	0,44

Такое сопоставление важно для выяснения механизма полимеризации, протекающей под действием системы $(C_2H_5)_3Al - H_2O$ (см. стр. 174). Совпадение этих рядов позволяет отнести процессы, инициированные обоими агентами, к катионному типу [46]. Правда, сам факт участия в сополимеризации 4-членного цикла решает этот вопрос. Известны, однако, случаи вовлечения в сополимеризацию мономеров, которые не проявляют способности к гомополимеризации. Это относится, в частности, к тетрагидропирану, инертному в катионных системах в отсутствие других мономеров. Поэтому параллельный ход изменения реакционной способности 3-членных циклов в сравниваемых системах является более объективным доводом в пользу однотипности механизма сополимеризации.

Тем не менее и этот вывод нельзя считать универсальным, т. е. справедливым для любых процессов с участием алюмоксановых инициаторов и 3-членных циклов. Как установлено в последнее время, выбор в качестве эталонного мономера 3-членного цикла приводит к заключению, согласующемуся с анионным механизмом; окись этилена проявляет себя в этом случае как мономер с большей реакционной способностью.

Активность различных мономеров в процессе сополимеризации их с окисью этилена под действием системы $(C_2H_5)_3Al - H_2O$ (с соотношением 1 : 1 при 0 °C) показана ниже [47]:

	r_1	r_2
Окись пропилена	2,44	0,19
Эпхлоргидрин	1,15	0,12
Эпибромгидрин	3,15	0,31
Бутилглицидиловый эфир	$r_1 \gg r_2$	

К сожалению, по сополимеризации трехчленных циклов в типичных анионных системах данных в литературе почти нет. Можно упомянуть лишь сополимеризацию глицидиламида (M_1) с окисью этилена и окисью пропилена под действием фенолята натрия. Эксперименты, проведенные в нитробензоле при 70 °C, привели к следующим константам сополимеризации [48]:

	r_1	r_2
Окись этилена	14	0,1
Окись пропилена	20	0,0

Эти результаты качественно совпадают с приведенными выше для сополимеризации окиси этилена с окисью пропилена, инициированной системой $(C_2H_5)_3Al - H_2O$.

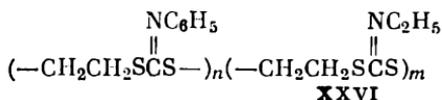
По катионной сополимеризации гетероциклов сведения весьма обширны, причем они охватывают большой круг разнообразных мономеров. В ряде случаев установлена хорошая корреляция между

ТАБЛИЦА IV-6
Константы сополимеризации в системах
с участием гетероциклических мономеров [49—51]

M_1	M_2	Инициатор	Растворитель	Температура, °C	r_1	r_2
ТГФ	Окись этилена	BF_3	—	0	2,2	0,08
	Окись пропилена	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	$C_2H_4Cl_2$	0	0,3	1,5
3,3-Бис-(хлорметил)-оксациклобутан	Диоксолан	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	—	0	28	0,25
	β -Прополактон	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	—	0	2,9	0,4
	Окись пропилена	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	CH_2Cl_2	0	0,3	0,65
	ТГФ	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Толуол	0	0,82	1,00
Стирол	ТГФ	$(C_2H_5)_3Al - H_2O$	»	50	0,45	0,40
	β -Прополактон	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	CH_2Cl_2	-50	30	0,04
Стирол	Диоксолан	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	Толуол	0	6,5	0,65
	Триоксан	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	»	0	48	0,37
	Тетраоксан	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	»	0	24	0,37

Из других процессов сополимеризации гетероциклов с ациклическими мономерами упомянем сополимеризацию системы эписульфид — изотиоцианат. Эписульфиды полимеризуются под действием анионных инициаторов с образованием активных центров типа «живых» цепей. Изотиоцианаты не проявляют активности по отношению к анионным инициаторам, но оказываются способными к сополимеризации с эписульфидами, причем образуют макромолекулы со строго чередующейся последовательностью $M_1M_2M_1M_2$ и т. д. Такой эффект установлен для этилен- и пропиленсульфидов и мономеров $RNCS(M_2)$, где R — фенил, этил [49]. При использовании в качестве инициаторов бутиллития и нафталиннатрия состав сополимера сохраняется равным 1 : 1 при любом исходном отношении M_1/M_2 . Как отсюда следует, активные центры M_1^* обладают исключительной избирательностью по отношению к мономерам M_2 . Поэтому, наряду с условием $k_{22} = 0$, вытекающим из неспособности изотиоцианатов к гомополимеризации, можно принять также $k_{11} = 0$. При эквимолекулярном отношении исходных реагентов последнее условие сохраняется на протяжении всего процесса. Если мономер M_1 находится в избытке, то продолжающаяся после исчерпания мономера M_2 реакция роста на «живых» цепях приводит к образованию своеобразного блоксополимера $(M_1M_2)_n - (M_1)_m$.

Не менее своеобразные блоксополимеры могут быть получены в тройной системе эписульфид (M_1) — фенилизотиоцианат (M_2) — алкилизотиоцианат (M_3). Поскольку реакционная способность мономера M_2 гораздо выше, чем у мономера M_3 , при эквимолекулярном отношении M_1/M_2 присутствие M_3 в реакционной смеси не отражается на составе сополимера; как и без него, образуются только альтернирующие сополимеры $(M_1M_2)_n$. Если же исходным условием является $[M_1] > [M_2]$, то в присутствии M_3 после исчерпания мономера M_2 образуется блоксополимер, отвечающий последовательности $(M_1M_2)_n - (M_1M_3)_m$. Для системы этиленсульфид — фенилизотиоцианат — этилизотиоцианат эту последовательность отражает формула:



Значения n и m полностью определяются составом исходной смеси мономеров. В частности, при отношении $M_1 : M_2 : M_3 = 2 : 1 : 1$ был получен блоксополимер XXVI с выходом близким к теоретическому¹.

Литература

1. Künzel E., Giefer A., Kern W. Makromol. Chem., 1966, Bd. 96 S. 17—29.
2. Kagiya T., Narita K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 2912—2917.

¹ Строение] полимера XXVI установлено методом дифференциального термического анализа [50].

3. Ениколопян П. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968. 279 с.
4. Маркевич А. А., Пенчев П. И., Кедрина Н. Ф. и др. ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 1140—1143.
5. Kern W., Eberius E., Jaacks V. Makromol. Chem., 1971, Bd. 141, S. 63—90.
6. Савинская Г. П., Иванова Л. Л., Ениколопян Н. С. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, с. 475—476.
7. Voehlke K., Jaacks V. Makromol. Chem., 1971, Bd. 142, S. 189—208.
8. Груанов А. Г., Романов Л. М. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 71—76.
9. Frisch K., Reegen S. Ring-Opening Polymerisation. N. Y. — London, 1969.
10. Казанский К. С., Соловьянов А. А., Энтелис С. Г. Eur. Polymer J., 1971, v. 7, p. 1421.
11. Соловьянов А. А., Казанский К. С. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 1072—1077.
12. Соловьянов А. А., Казанский К. С. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 1063.
13. Figueruelo J., Worsfold D. Eur. Polymer. J., 1968, v. 4, p. 439.
14. Коротнева Л. А., Белоновская Г. П. Усп. хим., 1972, т. 41, с. 150.
15. Коротнева Л. А., Автореф. канд. дисс. Л., ИВС АН СССР, 1966.
16. Sigwalt P. Kinetics and Mechanism of Polyreactions. IUPAC Symposium on Macromol. Chem. Plenary and Main Lectures. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1971, p. 251.
17. Tersac G., Boileau S., Sigwalt P. Makromol. Chem., 1971, Bd. 149, S. 153—167.
18. Vofsi D., Tobolsky A. J. Polymer Sci., 1965, v. A3, p. 3261.
19. Dreyfuss P., Dreyfuss M. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 437.
20. Kubisa P., Penczek S. Makromol. Chem., 1971, Bd. 144, S. 169.
21. Penczek S., Kubisa P. Makromol. Chem., 1973, Bd. 165, S. 121—135.
22. Voehlke K., Jaacks V. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Boston, 1971.
23. Voehlke K., Frank H., Jaacks V. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Budapest, 1969, prepr. 2/10.
24. Okada M., Kozawa S., Yamashita Y. Makromol. Chem., 1969, Bd. 127, S. 271—281.
25. Jaacks V. Makromol. Chem., 1967, Bd. 101, S. 33—57.
26. Sims D. J. Chem. Soc., 1964, p. 864.
27. Чиль-Геворкян Г. М., Бонецкая А. К., Скуратов С. М., Ениколопян Н. С. Высокомол. соед., 1967, т. А9, с. 1363—1371.
28. Worsfold D., Eastham A. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 900.
29. Yamashita Y., Kozawa S., Hirota M. et al. Makromol. Chem., 1971, Bd. 142, S. 171—181.
30. Saegusa T. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Helsinki, 1972.
31. Людвиг Е. Б., Нысенко З. Н., Хомяков А. К., Медведев С. С. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Будапешт, 1969, препр. 2/04.
32. Берман Е. Л., Людвиг Е. Б., Пономаренко В. А., Медведев С. С. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 476—482; 1969, т. А11, с. 200—208.
33. Людвиг Е. Б., Берман Е. Л., Медведев С. С. и др. Высокомол. соед., 1971, т. А13, с. 1375—1387.
34. Коротнева Л. А., Белоновская Г. П., Долгоплоск Б. А. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, с. 4.
35. Penczek S., Kubisa P. Makromol. Chem., 1969, Bd. 130, S. 186—209.
36. Saegusa T., Matsumoto S., Ueshima A., Imai H. Intern. Symposium on Makromol. Chem. Tokyo — Kyoto, 1966, prepr. 5.1.01.
37. Saegusa T., Imai H., Matsumoto S. J. Polymer Sci., 1968, v. A1, № 6, p. 459.

38. Colclough R., Simpson I. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Tokyo — Kyoto, 1966, prepr. 4.12.12.
39. Ishimori M., Nakasugi O., Takeda N., Tsuruta T. Makromol. Chem., 1968, Bd. 115, S. 103.
40. Алферова Л. В. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, с. 895—897.
41. Matsuura K., Inoue S., Tsuruta T. Makromol. Chem, 1967, Bd. 103, S. 140—150.
42. Makino T., Inoue S., Tsuruta T. Makromol. Chem., 1970, Bd. 131, S. 147—166.
43. Fukushima H., Makino T., Inoue S., Tsuruta T. J. Polymer Sci., 1973, v. 11, p. 695—697.
44. Едлиньски З., Лукашик Я. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Будапешт, 1969, препр. 2/07.
45. Геллер Н. М., Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 450—457.
46. Геллер Н. М., Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А. В кн.: Синтез, структура и свойства полимеров. Л., «Наука», 1970, с. 62—66.
47. Куреньгина Т. Н., Алферова Л. В., Кропачев В. А. Высокомол. соед., 1969, т. А11, с. 1985—1989; 1971, т. Б13, с. 418—421.
48. Ishii Y., Sakai S., Hayashi J. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Tokyo — Kyoto, 1966, prepr. 2.2.03.
49. Геллер Н. М., Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 1878—1882.
50. P. Dreufuss P., Dreufuss M. 1,3-epoxides and higher epoxides. В кн.: Ring-Opening Polymerization. Ed. by K. Frisch, S. Reegen, N. Y. — London, 1969, p. 111.
51. Fugukawa J., Tada K. Cyclic formals. Ibid., p. 159.
52. Белоновская Г. П., Чернова Ж. Д., Долгоплоск Б. А. Eur. Polymer J., 1972, v. 8, p. 35.

Ениколопан Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968. 279 с.

Фурукава Д., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и оксидов. М., ИЛ, 1965. 479 с.

Frisch K., Reegen S. Ring-Opening Polymerization. V. 2. N. Y. — London, 1969. 528 p.

Процессы полимеризации, инициированные системами на основе переходных металлов

Основное содержание настоящей главы составляет характеристика процессов полимеризации, протекающих в присутствии сложных иницирующих систем, которые включают производные переходных металлов. Некоторое внимание уделено также индивидуальным соединениям переходных металлов, действие которых отличается от действия типичных катионных инициаторов (галогенидов титана, олова и др.), рассмотренных в гл. III.

Выделение указанных процессов, обычно фигурирующих в литературе под названием ионно-координационных, для специального обсуждения обусловлено особым механизмом их протекания, важнейшей отличительной чертой которого является обязательность акта координации мономера с активными центрами как на стадии иницирования, так и на стадии роста. В предшествующих главах такие акты неоднократно упоминались, и возможность или неизбежность их реализации в тех или иных процессах анионной и катионной полимеризации была рассмотрена достаточно подробно. Как мы видели, акты координации в этих случаях нередко оказывают большое влияние на кинетику процесса, структуру полимеров и состав сополимеров. Вместе с тем создание условий, исключающих подобные акты, но часто приводящих к изменению тех же характеристик, не является препятствием для образования макромолекул в обычных анионных и катионных системах. Однако системы, к которым мы обращаемся в данной главе, ведут себя иначе. Устранение условий, необходимых для образования промежуточных комплексов активных центров с мономером, равносильно в этих случаях устранению возможности протекания реакции полимеризации. Это обстоятельство, имеющее принципиальное значение, не является в настоящее время общепринятой основой для классификации процессов ионной полимеризации.

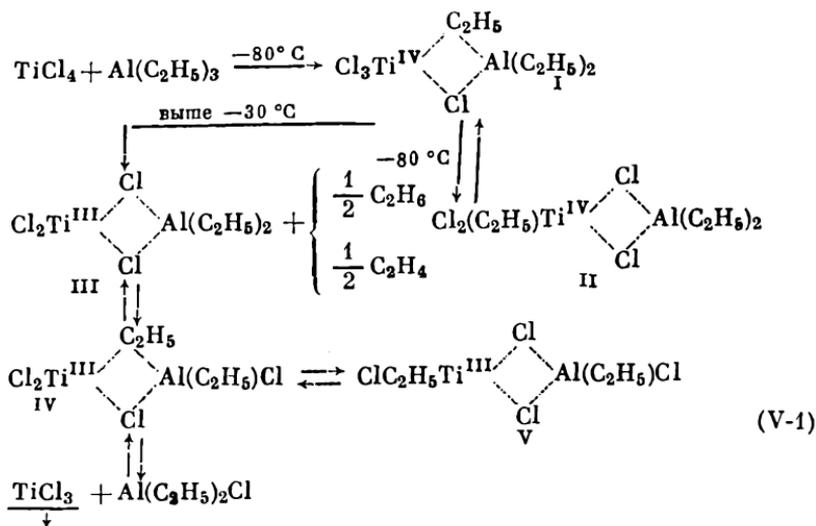
Со времени введения понятия координационной полимеризации, которое впервые сформулировал Натта в конце 50-х годов применительно к катализаторам Циглера и литиевым инициаторам, появился и получил распространение принцип разграничения ионных процессов на ионные и ионно-координационные (в том числе анионно-координационные и катионно-координационные). Конечно, такая

терминология отражает особенности механизма образования макромолекул в различных ионных системах. Тем не менее при подобном классификационном подходе отчасти скрадывается специфика более существенная, которая отличает, например, ионно-координационные процессы, инициированные литиевыми или магниевыми возбудителями полимеризации, от процессов, протекающих под действием систем на основе переходных металлов. Имеется в виду прежде всего несравненно большая роль актов координации в случае процессов второго типа как фактора, влияющего на электронную структуру мономера и повышающего его способность к превращению в звено растущей цепи. По-видимому, именно этим обусловлена возможность эффективной полимеризации этилена и других олефинов под действием различных систем, включающих переходные металлы в качестве основных компонентов. Как подчеркивалось ранее, обычные ионные инициаторы к такому результату не приводят.

Реакции образования и принципы действия каталитических комплексов

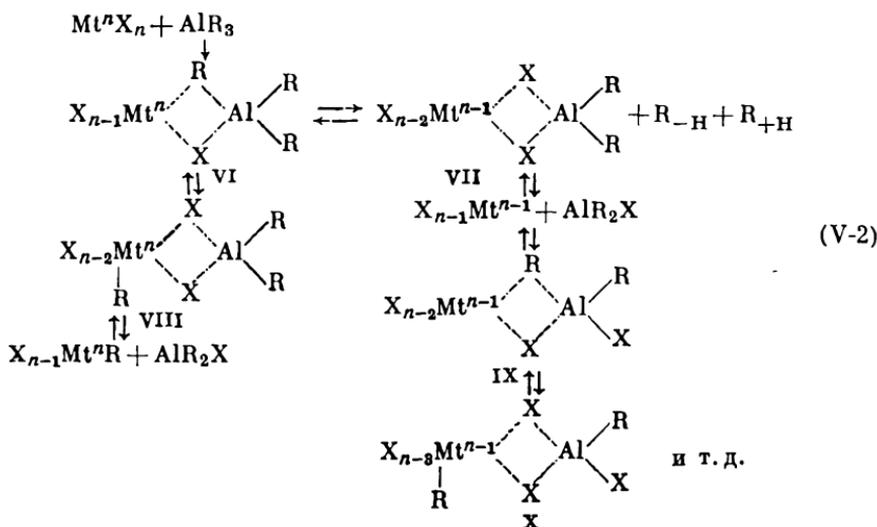
В настоящее время понятие «полимеризация по Циглеру—Натта» и катализаторы Циглера — Натта относят к любой активной системе, включающей соединения переходных металлов IV—VIII групп и металлоорганические соединения I—III групп периодической системы элементов. Общей чертой этих систем является образование комплексов катализатор — мономер, которое предшествует гетеролитическому разрыву связи в мономере в актах роста цепи. Координация мономера часто приводит к эффекту регулирования пространственного строения образующейся полимерной цепи, т. е. к получению стереорегулярных полимеров.

Ионно-координационные катализаторы используются для полимеризации α -олефинов, диенов и некоторых других мономеров (полярных и циклических). Общий принцип образования этих катализаторов состоит во взаимодействии соединения переходного металла с металлоорганическим соединением, чаще всего алюминийорганическим, в углеводородной среде при невысокой температуре в присутствии или в отсутствие мономера. Соединения переходных металлов могут использоваться в виде растворов или суспензий, металлоорганический компонент вводится в виде раствора. В результате образуются комплексы, содержащие связь переходный металл — углерод. Способность к образованию связей с углеродом является общим и характерным свойством переходных металлов d -группы, при этом возможно образование соединений как с σ -, так и с π -связью металл — углерод. Это достигается путем алкилирования переходного металла металлоорганическим соединением, конкретный механизм которого зависит от многих факторов. Последовательность соответствующих стадий показана на примере классической системы Циглера $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ на стр 190.



Превращения первичного комплекса I зависят от температуры. При -80°C происходит обратимая изомеризация с возникновением σ -связи $\text{Ti}-\text{C}$. Выше -30°C реакция сопровождается восстановлением Ti (IV) в Ti (III) и выделением равных количеств этана и этилена. В свою очередь, комплекс III также способен к изомеризации в IV и затем в V, содержащий σ -связь $\text{Ti}-\text{C}$. В принципе все комплексы (I—V) являются инициаторами полимеризации. Образование аналогичных агентов в других системах отражает схема (V-2). TiCl_3 , нерастворимый в реакционной среде, наряду с диэтилалюминийхлоридом является и конечным продуктом реакции.

В большинстве случаев образование катализаторов этого типа может быть выражено аналогичными превращениями:



Во всех превращениях по схеме (V-2) происходит чередование стадий комплексообразования, изомеризации комплекса, алкилирования переходного металла, его восстановления. При отсутствии условий для сохранения малоустойчивой связи $Mt-C$ образующееся металлорганическое соединение переходного металла разлагается с выделением соответствующих продуктов. Скорость последней реакции зависит от природы и валентного состояния переходного металла, характера других лигандов в его координационной сфере, восстановительной способности металлорганического соединения и его электрооакцепторных свойств. Число сочетаний факторов очень велико. Это и определяет большое многообразие известных каталитических систем, отличающихся активностью и специфичностью действия. Формулирование схемы (V-2) основано на данных о составе конечных продуктов соответствующих реакций [1—3].

Строгие корреляции между теми или иными параметрами расматриваемых комплексов и их каталитической активности пока не получены. Опубликованные качественные зависимости [4], характеризующие устойчивость σ -связи переходный металл — углерод, показывают, что стабильность связи возрастает с повышением валентного состояния и атомного номера металла, с включением в качестве лигандов в координационную сферу металла атомов галогенидов, циклопентадиенильных и подобных им групп и при комплексообразовании с сильными электронодонорами (эфирами, аминами, фосфинами, дипиридиллом) [5, 6]. К упрочнению σ -связи металл — углерод приводит также увеличение электроотрицательности σ -связанного радикала R, т. е. повышение ионного характера этой связи [7].

Можно полагать, что стабилизации связи переходный металл — углерод способствует повышение электрооакцепторного характера алюминийорганического соединения и сдвиг равновесия в сторону образования соединений VI или VIII (см. схему V-2). Естественно также ожидать, что увеличение длины радикала R и его разветвленности (повышение подвижности β -водородного атома для алкильных радикалов) вызовет уменьшение стабильности этой связи.

Представления о механизме процессов полимеризации под действием комплексов переходных металлов претерпели с момента их открытия (1954 г.) существенную эволюцию. Первые из выдвинутых гипотез (металлорганический синтез по связи $Al-C$, свободнорадикальная полимеризация в адсорбционном слое) интересны лишь в историческом плане. Сейчас несомненна определяющая роль переходного металла в актах инициирования и роста цепи.

Основными компонентами ионно-координационных катализаторов являются органические соединения переходных металлов, у которых в «свободных» атомах d (или f)-оболочки частично заполнены электронами. Наличие частично заполненных электронных оболочек обуславливает большинство из характерных особенностей их каталитического действия.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10

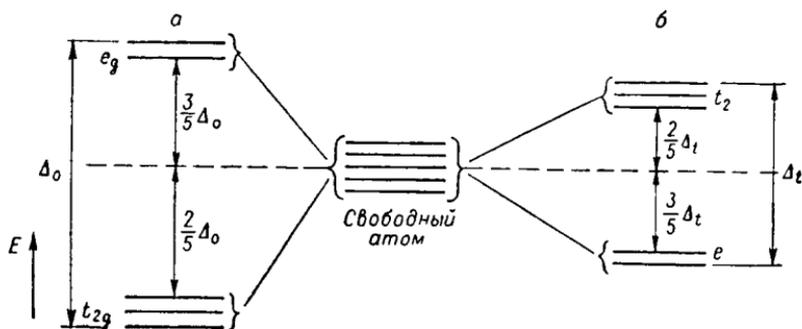


Рис. V-1. Диаграмма энергетических уровней, образующихся при расщеплении в электростатическом поле d -орбиталей атомов переходных металлов в комплексах октаэдрической (а) и тетраэдрической (б) конфигураций:

Δ_o — разность энергии уровней в октаэдре; Δ_t — разность энергии уровней в тетраэдре.

Поведение ионов переходных элементов при катализе связано со способностью к расщеплению d -уровней в электростатическом поле лигандов из-за нарушения эквивалентности пяти d -орбиталей при действии поля.

Диаграмма энергетических уровней, образующихся в результате расщепления d -орбиталей атомов в типичных для переходных металлов комплексах октаэдрической и тетраэдрической конфигурации, представлена на рис. V-1 [8]. Это несферическое распределение d -электронов по уровням энергии, возникающее в поле лигандов, в свою очередь влияет на координационное окружение центрального иона, вызывая прежде всего термодинамическую стабилизацию комплексов.

Переходные металлы в комплексных соединениях образуют с лигандами как σ -, так и π -МО, что определяется соответствием симметрии АО металла и МО лигандов. При этом электроны, располагающиеся на σ -связывающих МО, по своему характеру являются в основном «электронами лигандов», а электроны на σ^* -разрыхляющих МО находятся в основном вблизи атома металла. Если у лигандов имеются пустые или заполненные π -орбитали, то они взаимодействуют с соответствующими по симметрии d -орбиталями иона металла (орбитали T_{2g}). При этом энергия такого взаимодействия (энергетические уровни соответствующих МО) зависит от степени окисления металла и состояния и характера π -орбиталей лиганда. Когда в качестве одного из лигандов у атома переходного металла выступает молекула олефина, образуется система, не содержащая полностью локализованной σ -связи металл — углерод.

Предполагается, что эта связь двоякого происхождения: а) обычная донорно-акцепторная связь, возникающая за счет перекрывания π -электронного облака молекулы олефина с акцепторной σ -орбиталью атома металла; б) дативная связь, возникающая за счет оттягивания электронов с заполненной орбитали металла (d_{xy} - или

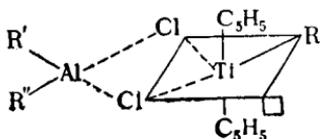
какой-либо $d\pi$ — $p\pi$ -гибридной орбитали) на разрыхляющие π^* -орбитали атомов углерода. В целом такое взаимодействие может привести к поляризации молекулы олефина, создающей предрасположение для дальнейшей реакции.

Схематически донорно-акцепторное и дативное взаимодействия представлены на рис. V-2.

Экспериментально установлено, что расстояние С—С в олефиновых комплексах переходных металлов составляет 1,40—1,47 Å (вместо 1,34 Å в обычных олефинах) [9]. Некоторые количественные данные о локализации электронной плотности на π - и σ -связях в координационных комплексах будут приведены ниже. Можно предполагать, что у «двойной» связи металл — лиганд есть некоторый барьер для вращения, являющийся параметром, определяющим пространственное регулирование в процессе роста макромолекул.

Рассмотрим основные факторы, действующие при полимеризации на переходных металлах. Первым из них является электроотрицательность переходного металла; для полимеризации олефинов наиболее пригодны металлы IV—VI групп (Ti, V, Cr — электроотрицательность 1,32; 1,45; 1,56), для диенов — металлы VIII группы (особенно Co и Ni — электроотрицательность 1,70; 1,75) [10].

Следующий фактор — относительная стабильность связи Mt—R. Многие металлорганические соединения переходных металлов могут быть получены только при очень низких температурах [11]. Как отмечалось, лиганды, создающие сильное поле на центральном атоме переходного металла, стабилизируют его алкил- и арилсоединения. Подбором лигандов с умеренным различием в донорно-акцепторных свойствах можно создавать соединения с желаемой стабильностью связи Mt—C. В качестве примера рассмотрим растворимый комплекс $R'R''AlCl/(C_5H_5)_2TiRCl$:



где C_5H_5 — циклопентадиенил; R — алкил, R' и R'' — алкил или Cl; □ — вакантное место в координационной сфере.

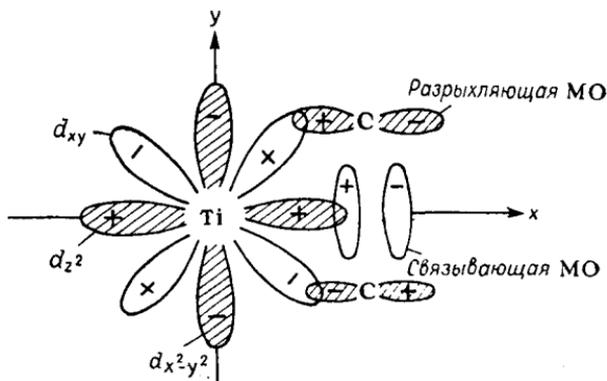
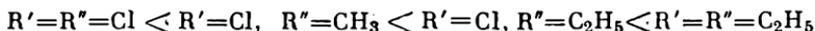


Рис. V-2. Модель координации олефина на переходном металле.

Разрез по плоскости x — y в октаэдрическом комплексе; орбитали d_{xy} и π^* -МО образуют дативную связь.

Эта система удобна для непосредственного изучения, так как при разрыве связи Ti—R из диамагнитного комплекса Ti (IV) образуется парамагнитный комплекс Ti (III) [9]. Данные по измерению магнитной восприимчивости показывают, что дестабилизация связи Ti—R увеличивается в ряду:

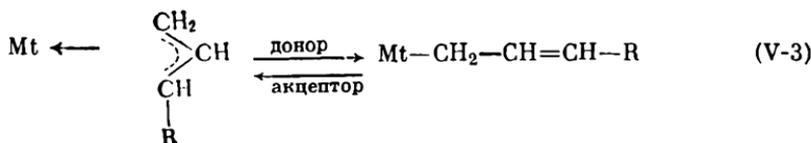


С повышением донорных свойств лигандов R' и R'' усиливается дестабилизация связи Ti—R. Стабильность этой связи зависит и от природы R. Так, при постоянных лигандах R' и R'' стабильность связи Ti—R уменьшается в ряду:



Как отмечалось, важнейший фактор в рассматриваемых процессах — координация мономера, снижающая энергетический барьер раскрытия двойной связи. Необходимое для этого акта свободное место в координационной сфере металла создается благодаря изменению типа симметрии центрального атома при образовании первичного комплекса (I). Исходное вещество $(C_5H_5)_2TiRCl$ — тетраэдрической конфигурации; при этой симметрии металл координационно не насыщен. При взаимодействии с алкилалюминием образуется мостиковая трехцентровая связь между Ti и Al и происходит изменение симметрии в октаэдрическую. Действует ли олефин относительно вакантного места в октаэдрической конфигурации комплекса как σ -донор или как π -акцептор, зависит от природы олефина, металла и других лигандов. Этилен и его гомологи действуют в основном как доноры. В модельных реакциях на комплексах Pt было показано, что координационное связывание этилена сильнее, чем пропилена или пентена-1; это согласуется с данными по скорости полимеризации указанных олефинов на одном и том же катализаторе [13]. Такое различие объясняется стерическими факторами.

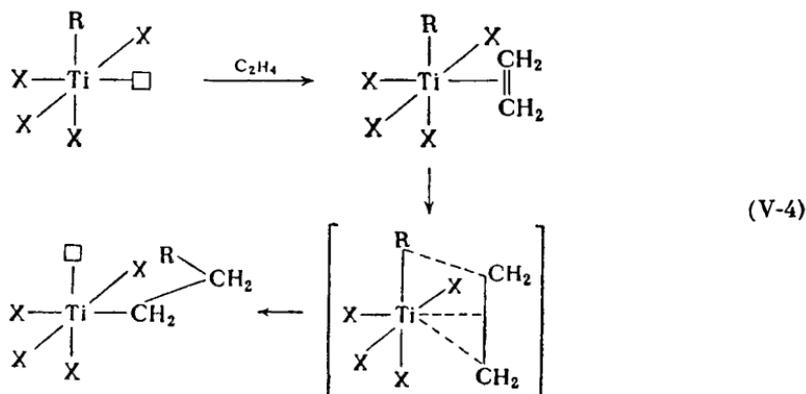
От описанных систем отличаются комплексные соединения переходных металлов с лигандами аллильного типа, способными действовать подобно олефинам за счет делокализации π -электронной системы. При этом σ -связь образуется из заполненной связывающей аллильной орбитали и свободной σ -орбитали металла, а π -связь — из $d\pi$ -орбитали металла и полузаполненной несвязывающей MO аллила. В таких комплексах доля π -связи меньше, чем в случае этилена. В зависимости от природы других лигандов в комплексе связь между Mt и аллилом может иметь либо σ -характер (донорные лиганды), либо π -характер (акцепторные лиганды):



Более подробно π -аллильные системы описаны далее (стр. 218).

Современные представления о механизме полимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах можно сформулировать на основании большого экспериментального материала и выполненных в последние годы теоретических расчетов электронной структуры комплекса титан — алюминий — этилен и ее изменений в ходе внедрения этилена по связи Ti—C [12, 13].

Относительно механизма этой реакции было выдвинуто много предположений [2, 9]. Наиболее удачна схема, предложенная Коссе [13]:



где X — лиганды, R — углеводородный радикал.

В соответствии с этим механизмом вслед за координацией мономера происходит миграция алкильной группы с образованием связи R—мономер.

Такой ход процесса хорошо согласуется с качественной характеристикой рассмотренных реакций (см. стр. 189 и далее). Количественные расчеты [12] выполнены на примерах растворимых систем. Были получены величины молекулярных уровней энергии для стадий изменения координаты реакции, выяснена их природа, зарядовое распределение по атомам системы и получены контуры электронной плотности для переходного состояния реакции. Главные вопросы, которые удалось выяснить из расчетных данных (природа вакантной позиции на атоме титана и связи между Ti и C₂H₄, функция алюминийорганического компонента, факторы, способствующие миграции алкильной группы), составляют основу для понимания механизма полимеризации под действием таких комплексов. В связи с важностью и новизной этих данных остановимся на них несколько подробнее.

Реакция комплекса (C₆H₅)₂TiCl₂ — CH₃AlCl₂ с молекулой этилена рассчитывалась методом CNDO [12].

В качестве начального приближения принималось, что локальная симметрия на атоме титана — октаэдрическая и координирующаяся с комплексом молекула этилена располагается копланарно с мостиковым «кольцом» Al—Cl—Ti, образуя «начальный этиленовый комплекс». Расчетное распределение заряда в этом комплексе

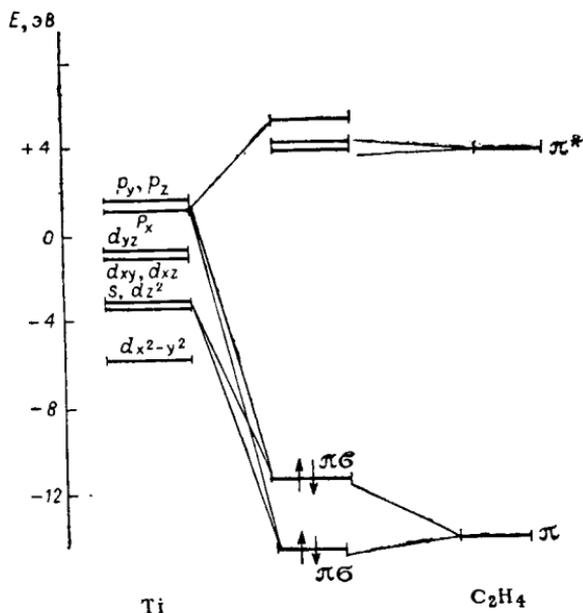
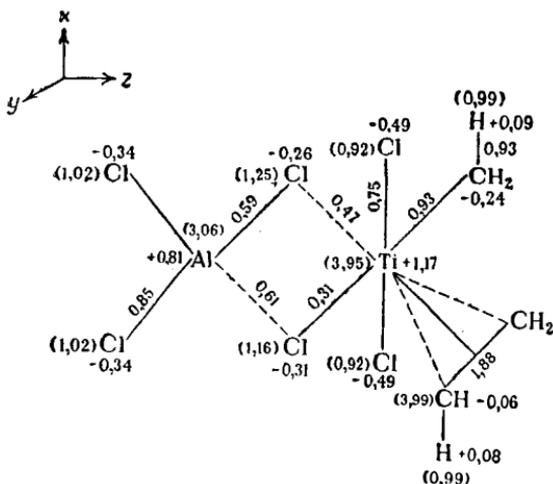


Рис. V-3. Диаграмма энергетических уравнений Ti , C_2H_4 и комплекса $Ti-C_2H_4$ [12].

приведено на схеме (на связях показаны заряды, а в скобках — формальная величина валентности) [12]:



На рис. V-3 представлена упрощенная корреляционная диаграмма энергетических уровней исходных орбиталей атома Ti и π^* -МО этилена и орбиталей связи Ti —этилен.

Как следует из рис. V-3 и схемы распределения зарядов, олефиновая π^* -МО и титановая $3d_{yz}$ -АО намного смещены относительно их расположения в исходных соединениях, а молекула этилена в комплексе возмущена сравнительно слабо, что демонстрируют вычисленные значения валентностей и порядков связей.

При расчете начального этиленового комплекса получены также данные, показывающие, что электроны связи Ti—алкил существенно локализованы на верхних заполненных орбиталях. В наборе t_{2g} -орбиталей титана (см. рис. V-4) две орбитали остаются фактически несвязывающими, а третья понижает энергию за счет взаимодействия с π -системой этилена; в количественном отношении это снижение не очень велико (рис. V-4, орбиталь ψ_{-1}). Электронная конфигурация титана в комплексе составляет $4s^{0,38} 4p^{0,78} 3d^{1,67}$, причем большая часть заселенности d -орбиталей приходится на d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -АО; атомы титана и алюминия, как и можно было ожидать, приобретают общие положительные заряды. Связь Ti—CH₃ сильно поляризована (электроны сдвинуты к CH₃-группе); электронная структура этилена меняется мало.

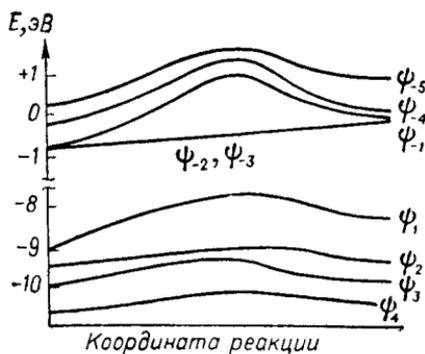
Изменения энергии орбиталей комплекса по ходу реакции, связанные с миграцией алкильной группы от атома титана к молекуле этилена, представлены на рис. V-4. В левой части диаграммы расположены орбитальные энергии первичного этиленового комплекса, а в правой — орбитальные энергии продукта внедрения мономера (пропильное производное), в котором вновь возникает вакантное место в координационной сфере титана.

Диаграмма на рис. V-3 позволяет количественно на уровне МО проследить ход реакции взаимодействия молекулы этилена с метильным радикалом в координационном комплексе. Очевидно, что наибольший интерес представляет МО ψ_1 , управляющая связью Ti—CH₃. При движении по координате реакции ψ_1 увеличивает энергию при миграции метильной группы, проходя через максимум. Энергия снижается, когда достигается новое положение, т. е. в пропильном производном титана, имеющем вакантное место в координационной сфере. Если предположить, что рост алкильной цепи не сильно изменяет энергетический уровень ψ_1 , то из рис. V-4 (см. справа налево) видно, что происходит с энергетическим уровнем связи Ti—алкильный углерод, когда этилен занимает вакантное место. Координация стабилизирует связывающую орбиталь Ti—C.

Эти данные разъясняют механизм акта роста цепи в пределах координационного комплекса. При перемещении CH₃-группы к этилену орбиталь метильного углерода перекрывается с d_{yz} -орбиталью

Рис. V-4. Изменение орбитальных энергий вдоль координаты реакции (Ti—C + C=C) [12]:

ψ_1 — орбиталь связи Ti—C, верхняя заполненная; ψ_2 — p_x -орбитали концевых атомов Cl, связанных с атомом Al; ψ_3 — p_x -орбитали концевых атомов Cl, связанных с Ti; ψ_4 — все p -орбитали на всех Cl-атомах и p_z -орбиталь на Ti; ψ_{-1} , ψ_{-2} , ψ_{-3} — d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} -орбитали атома Ti; ψ_{-4} — d_z^2 -орбиталь Ti и p_y -орбиталь на C-атоме алкильной группы; ψ_{-5} — $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь на Ti и p_y -орбиталь на C-атоме алкильной группы.



Ti, что приводит к активированию первой из них, к образованию связи с этиленом с участием его антисвязывающей орбитали и в конечном счете к образованию новой связи Ti—C, но уже с C-атомом этилена (связь $d_{\sigma}-p_{\sigma}$ -типа). Одновременно возникает связь C—C ($p_{\sigma}-p_{\sigma}$ -типа) между метилом и вторым углеродным атомом этилена.

Таким образом, расчеты показывают, что на всех стадиях роста алкильная группа и этилен могут оставаться связанными с атомом Ti; следовательно, для разрыва связей в комплексе практически не требуется энергии. Способность алкильной группы в комплексе перемещаться и связываться с атомом углерода координированного олефина обусловлена действием d_{yz} -АО титана как передающей функции. Стимулирование процесса перемещения алкильной группы объясняется взаимодействием слабого положительного заряда на олефине и сильного отрицательного заряда на углеродном атоме алкила. Квантовохимическое описание процесса полимеризации на алкильных производных переходных металлов позволяет выявить и роль алюминийорганического компонента как фактора, вызывающего стабилизацию октаэдрической конфигурации комплекса за счет образования мостиковой связи. Это, в свою очередь, локализует связь Ti—C на лабильной МО, имеющей преимущественно d -характер, при координации молекулы олефина.

Сравнение начального этиленового комплекса с комплексом, образовавшимся после присоединения алкильной группы к молекуле этилена, показало, что последний имеет пониженный запас энергии. Из анализа геометрии самого алкилтитаналюминиевого комплекса (не содержащего олефина) следует, что минимальный запас энергии соответствует энергии конфигурации тригональной бипирамиды, не содержащей вакантного места. Поэтому при координации олефина с таким комплексом происходит перестройка симметрии алкилсодержащего комплекса из тригональной бипирамиды в октаэдрическую конфигурацию с образованием вакантного места. Естественно, что такая перестройка приводит к сдвигу алкильной группы и требует определенной затраты энергии; свободная энергия октаэдрической конфигурации более высока. Соответствующую разность энергий можно рассматривать как энергию активации роста цепи. Эта затрата компенсируется энергией, выделяющейся при координации олефина.

Изложенные представления хорошо согласуются с известными экспериментальными данными по полимеризации олефинов на растворимых каталитических системах [9, 14—17].

Следует, разумеется, помнить, что изменение таких параметров системы, как природа лигандов в координационной сфере металла, валентное состояние переходного металла, фазовое состояние системы, может повлиять на механизм процесса. В более общем случае должно учитываться, что начальное состояние активного центра, образующегося по схеме (V-2), представляет собой равновесие структур II и III мостикового комплекса (см. стр. 190), положение которого может также определять механизм протекающих превращений. Хотя принципиальных различий в механизме действия гомо-

ТАБЛИЦА V-1
Гомогенные и гетерогенные системы
на основе переходных металлов

Компоненты системы		Валентное состояние переходного металла	
соединение переходного металла	металлоорганическое производное	в исходном соединении	в активном центре
Гомогенные системы			
Ti(C ₅ H ₅) ₂ Cl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Ti (IV)	Ti (IV)
Ti(C ₂ H ₅)Cl ₃	—	Ti (IV)	[Ti (IV)]
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	(C ₂ H ₅) ₃ Al	Ti (IV)	Ti (IV)
V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	V (III)	V (III)
Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Cr (III)	[Cr (III)]
CoCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Co (II)	Co (II)
Гетерогенные системы			
TiCl ₄	R ₃ Al	Ti (IV)	Ti (III)
TiCl ₄	R ₂ AlCl	Ti (IV)	[Ti (III), Ti (II)]
VOCl ₃	R ₃ Al	V (V)	[V (III)]
VCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	V (III)	[V (III), V (II)]
TiCl ₃	R ₂ AlCl	Ti (III)	Ti (III), Ti (II)
VCl ₃	(C ₂ H ₅) ₃ Al	V (III)	[V (III)]
VCl ₃	(CH ₃) ₃ Al	V (III)	V (III)
TiI ₄	R ₃ Al	Ti (IV)	[Ti (IV), Ti (III), Ti (II)]

Примечания. В квадратных скобках отмечены предполагаемые валентные состояния. C₅H₇O₂ — ацетилацетонатный остаток.

генных и гетерогенных систем нет, рассматривать их отдельно удобнее.

Отметим, что к гетерогенным системам относят такие, взаимодействие исходных компонентов в которых приводит к образованию твердой фазы. Нарушение гомогенности систем вследствие нерастворимости образующегося полимера в реакционной среде мы принимать во внимание не будем.

Примеры наиболее известных систем обоих типов даны в табл. V-1.

ТАБЛИЦА V-2
Энергия активации реакции полимеризации олефинов
в присутствии катализаторов ионно-координационного
типа [17]

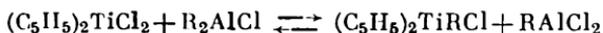
Мономер	Каталитическая система	Энергия активации, ккал/моль
Этилен	(C ₆ H ₅) ₂ TiCl ₂ — (CH ₃) ₂ AlCl	11,8
	TiCl ₄ — (<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₃ Al	10,4
Пропилен	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ — (C ₂ H ₅) ₃ Al	13,0
	TiCl ₃ — (C ₂ H ₅) ₃ Al	10,0
	VOCl ₃ — (<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₃ Al	2,3
Изопрен	TiCl ₄ — (<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₃ Al	14,4
Гексен-1	TiCl ₄ — (C ₂ H ₅) ₃ Al	9,5

В большинстве случаев гомогенные каталитические системы образуются, если функцию лигандов у переходного металла выполняют объемистые органические остатки; при этом, как правило, в результате взаимодействия с металлоорганическим компонентом не изменяется валентное состояние переходного металла. Сопоставление активности гомогенных и гетерогенных катализаторов при полимеризации этилена и пропилена подтверждает, что механизмы действия катализаторов имеют много общего. Во всех случаях активной является связь переходный металл — углерод в биметаллических комплексных соединениях. Различия же проявляются в их стереорегулирующей способности. Наличие поверхности в гетерогенных системах может способствовать повышению стереоспецифичности действия катализаторов в актах роста цепи.

В табл. V-2 (на стр. 199) приведены экспериментальные значения энергии активации полимеризации некоторых мономеров на системах этого типа.

Процессы, инициированные гомогенными системами

Типичные представители группы гомогенных комплексных катализаторов на основе переходных металлов приведены в табл. V-1. Как на наиболее обстоятельно изученной остановимся подробнее на системе дициклопентадиенилтитандихлорид $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в сочетании с диметилалюминийхлоридом $(CH_3)_2AlCl$ [18]. Сначала происходит алкилирование титанового соединения по аналогии с приведенным уже процессом для системы $TiCl_4-R_3Al$ [схема (V-2)]:



В результате исследования системы в отсутствие мономера методом ЭПР и определения магнитной восприимчивости были получены данные, позволившие выявить роль компонентов катализатора и структуру активного центра. Данные по изучению кинетики полимеризации этилена на этой системе хорошо совпадают с установленными зависимостями.

Сопоставим результаты исследования взаимодействия компонентов в отсутствие мономера (рис. V-5) и в условиях полимеризации (рис. V-6) для катализатора, выдержанного определенное время до введения мономера. Как мы видим, скорость полимеризации снижается симбатно степени перехода $Ti(IV)$ в $Ti(III)$, откуда следует, что каталитически активный комплекс содержит $Ti(IV)$.

Остановимся подробнее на следствиях координации мономера с атомом титана в данной каталитической системе. Воспользуемся для этой цели подходом, основанным на теории поля лигандов (см. стр. 192). Пентакоординированный комплекс титана (с одним вакантным местом) имеет некоторую стабильную, занятую σ - и π -связывающую орбиталь (рис. V-7, $b\sigma$ и $b\pi$) [19]. Далее расположена де-

стабилизированная (за счет *транс*-эффекта мостичной связи) связывающая σ -МО (ψ_1), ответственная за связь Ti—R. Эта орбиталь представляет собой наиболее энергетически богатую занятую орбиталь в комплексе. В этих условиях атом титана содержит одну несвязывающую σ - и несвязывающую π -орбитали относительно вакантного места.

При приближении молекулы этилена к вакантному месту в координационной сфере титана образуется новая связывающая σ -МО (ψ_0) за счет перекрывания связывающей π -орбитали олефина и несвязывающей σ -орбитали титана. Она лежит энергетически глубже, чем дестабилизированная ψ_1 -орбиталь. При образовании π -МО (ψ_2) из несвязывающей $d\pi$ -орбитали титана и разрыхляющей π^* -орбитали этилена возникает незанятая МО, энергия которой благоприятна для электронного перехода $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ (см. рис. V-7). В то время как для координации этилена требуется энергия ΔE (см. рис. V-7), для промотирования электрона при тепловом движении с ψ_1 -орбитали на последующую незанятую орбиталь необходима энергия $\Delta E'$ ($\Delta E' < \Delta E$). На рис. V-8 представлены в масштабе размеры лигандов и металла в координационном комплексе титана (по Коссе). Из рисунка видно, что только в октаэдрическом комплексе возможно расположение лигандов, благоприятствующее реакции этильной группы (или растущей цепи) с координированной молекулой мономера.

Экспериментальные данные показывают [9], что скорость полимеризации не зависит от длины алкильного радикала, связанного с атомом титана, и от отношения Al/Ti. По-видимому, все атомы переходного металла действуют как каталитические центры с самого начала реакции. В этих условиях концентрация растущих цепей, по крайней мере в начальной стадии, равна концентрации введенного титанового компонента, что позволяет легко оценить константу скорости роста цепи из уравнения:

$$k_2 = \frac{v_0}{[\text{TiIV}]_0 [\text{M}]_0} \quad (\text{V-5})$$

где v_0 — начальная скорость полимеризации; рассчитанное при 60 °C значение $k_2 = 2$ л/(моль·с).

Представления о структуре каталитического комплекса подкрепляются исследованием ЭПР-спектров. При смешении $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ с AlCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ происходит восстановление титана и наблюдается появление сигнала ЭПР (рис. V-9), относящегося к комплексу Ti(III)—Al. Мостиковая структура комплексов, отличающихся лишь лигандами, связанными только с алюминием, подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа [20]. Следовательно, путь образования частицы Ti(III) состоит в элиминировании этильной группы из октаэдрического комплекса Ti(IV). Незначительное изменение угла между связями Cl—Ti—Cl, требующееся для этой реакции, легко приводит к тетраэдрической структуре конечного продукта.

С выдвинутыми представлениями согласуются результаты исследования кинетики восстановления титана в рассматриваемых

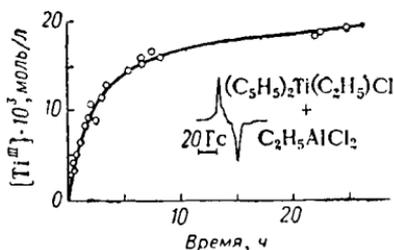


Рис. V-5. Кинетика восстановления Ti(IV) в Ti(III) в системе $(C_2H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl - C_2H_5AlCl_2$ — толуол при $20^\circ C$, начальной концентрации Ti(IV) $0,02$ моль/л и мольном отношении $Al/Ti = 2$ [18].

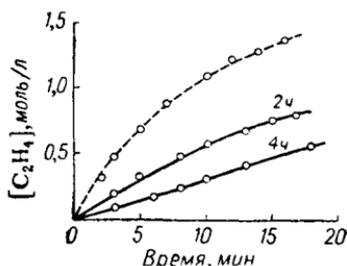


Рис. V-6. Влияние продолжительности предварительной выдержки (при $20^\circ C$) иницирующей системы $(C_2H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl - C_2H_5AlCl_2$ на кинетику полимеризации этилена при $0^\circ C$, давлении этилена 710 мм рт. ст., начальной концентрации Ti(IV) $0,02$ моль/л и мольном отношении $Al/Ti = 2$ [18]:
 - - - - - с предварительной выдержки.

системах. Очевидно, что скорость восстановления титана в этом случае является прямой мерой прочности связи Ti—C. Из данных, представленных на рис. V-10, следует, что скорость восстановления значительно возрастает в ряду:



При замене одного или двух экзациклических атомов хлора на донорный лиганд C_2H_5 связь Ti—C заметно дестабилизируется. В случае применения $(C_2H_5)_3Al$ восстановление в заданных условиях происходит с огромной скоростью, не поддающейся измерению.

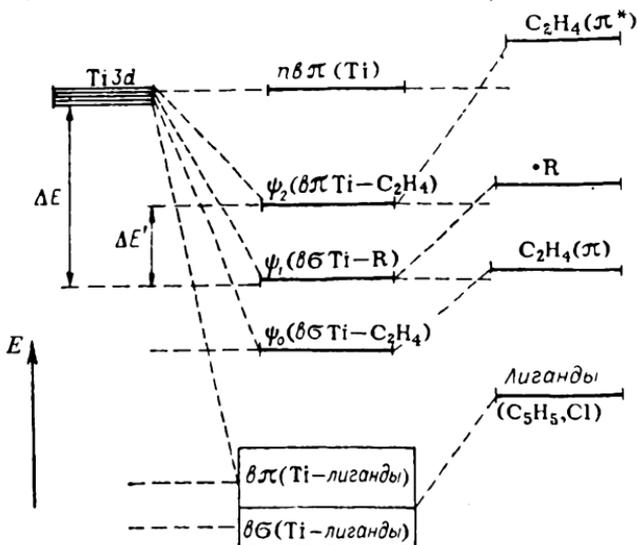


Рис. V-7. Влияние координации этилена на прочность связи Ti—R (разрыхляющие орбитали не показаны) [13]

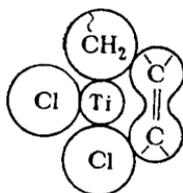


Рис. V-8. Разрез октаэдрического комплекса по плоскости $x-y$ [13].

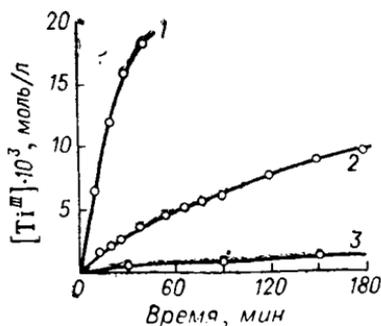


Рис. V-10. Кинетика восстановления $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl$ в толуоле при $15^\circ C$ различными алюминийорганическими производными [18]:
 1 — $(C_2H_5)_2AlCl$; 2 — $C_2H_5AlCl_2$;
 3 — $AlCl_3$.

Очевидно, что возрастание электронной плотности на титане способствует отщеплению алкильной группы.

Стабильность связи переходный металл — углерод, естественно, имеет большое значение для активности комплекса. Если она слишком стабильна, то комплекс оказывается инертным или малоактивным. Такой, например, является растворимая система $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl-AlCl_3$, которая вызывает лишь медленную полимеризацию этилена. При повышенной лабильности этой связи алкильная группа отщепляется слишком быстро и кратковременно существующий в реакционной смеси комплекс

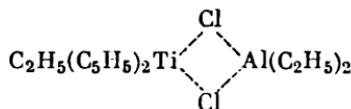
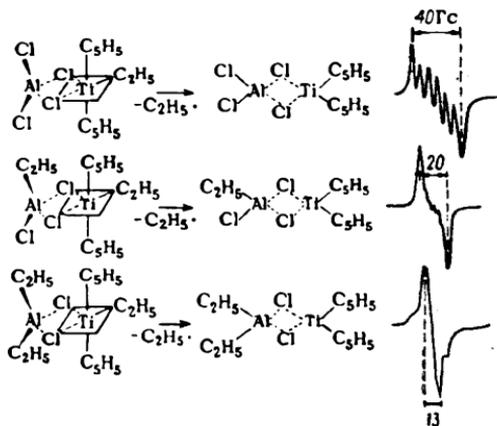


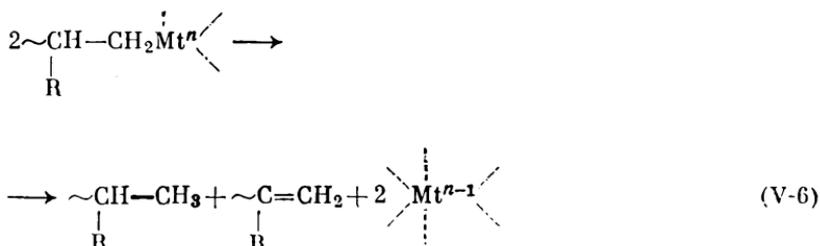
Рис. V-9. ЭПР-сигналы конечных продуктов восстановления алюминийтитановых комплексов [18].



не успевает выполнить функцию инициатора, как это наблюдается при использовании $(C_2H_5)_3Al$.

Иницирующей активностью обладают также многие смешанные комплексы, образованные только соединениями переходных металлов. К их числу относятся системы $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2-TiCl_4$, $CH_3TiCl_3-VCl_4$ и др. [21].

Остановимся на реакциях обрыва цепи, характерных для гомогенных систем. Восстановление $Ti(IV)$ в $Ti(III)$, которое протекает параллельно с полимеризацией, ведет к полной дезактивации катализатора, что проявляется в относительно быстром падении скорости полимеризации. Эта реакция представляет собою диспропорционирование двух растущих цепей [22]:



Имеют также место реакции передачи цепи на R_3Al (см. стр. 213).

Благодаря подобным реакциям в случаях полимеризации α -олефинов образуются полимеры с относительно невысокими значениями среднего молекулярного веса и широким МВР, причем повышение температуры и отношения Al/Ti приводит к расширению МВР [21].

Относительно интенсивные реакции обрыва цепи, приводящие к потере каталитической активности, являются основным препятствием для технического использования растворимых систем в процессах полимеризации α -олефинов. Эти трудности в некоторых случаях преодолеваются путем использования систем на основе соединений ванадия в сочетании с алюминийорганическими соединениями, обладающих хорошей растворимостью в углеводородных средах и меньшей склонностью к реакциям обрыва цепи [23].

Гомогенные иницирующие системы используются также для полимеризации диеновых углеводородов. Эти процессы, важные для синтеза полимеров определенного строения, рассматриваются далее.

В заключение остановимся на кинетических данных по полимеризации под влиянием гомогенных катализаторов. Наиболее детально в этом смысле изучена система $C_2H_4-(^{14}CH_3)_2AlCl-(C_5H_5)_2TiCl_2$ [24]. Для нее кривая конверсия — время имеет S-образный характер, указывающий на относительно небольшую скорость иницирования. Использование меченного по углероду алюминийорганического компонента позволило установить, что на каждую полимерную цепь приходится в среднем по одной $^{14}CH_3$ -группе; из этих данных была рассчитана скорость иницирования. Установлено, что концентрация

ТАБЛИЦА V-3

Абсолютные константы скорости отдельных стадий полимеризации в системе этилен — $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ — $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ [24]

Температура, °C	$k_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$k_3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$
0	0,28	1,50	0,49
15	1,12	5,19	2,19
30	4,99	13,6	9,07
$E, \text{ккал}/\text{моль}$. . .	15,5	12,2	16,4

растущих цепей $[\text{M}^*]$ с течением времени проходит через максимум, после чего величина $[\text{M}^*]$ падает по реакции второго порядка

$$-\frac{d[\text{M}^*]}{dt} = k_3 [\text{M}^*]^2$$

откуда

$$k_3 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[\text{M}^*]_t} - \frac{1}{[\text{M}^*]_0} \right)$$

На основании данных по суммарной кинетике полимеризации и уравнения скорости реакции роста

$$v_2 = k_2 [\text{M}^*] [\text{M}]$$

определены константы всех элементарных стадий и соответствующие энергии активации (табл. V-3).

Бимолекулярный характер реакции обрыва цепи в этой системе подтверждается тем, что по экспериментальным данным половина образующихся полимерных цепей содержит ненасыщенные концевые группы.

Для степени полимеризации найдена обратная зависимость от концентрации активных центров:

$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [\text{M}]}{k_3 [\text{M}^*]}$$

Решение дифференциального уравнения, характеризующего изменение концентрации растущих цепей по ходу процесса

$$\frac{d[\text{M}^*]}{dt} = k_1 [\text{C}] - k_3 [\text{M}^*]^2$$

где $[\text{C}]$ — начальная концентрация $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, позволяет рассчитать среднечисленный молекулярный вес полимера. При этом наблюдается удовлетворительное совпадение с экспериментальными значениями [24]:

Концентрация, ммоль				
[Ti]	1	2	0,5	1
[Al]	2,5	5	1,25	2,5
Давление этилена, см рт. ст.	100	100	175	255
Температура, °C	15	15	30	30
$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$				
экспериментальный	26,7	15,8	33,8	27,0
рассчитанный	29,5	15,6	31,5	27,1

Приведенные кинетические данные являются лишь иллюстрацией характерных закономерностей полимеризации на гомогенных системах и не имеют универсального значения. Индивидуальным процессам этого типа свойственны своеобразные черты и существенные различия в кинетическом отношении.

Процессы, инициированные гетерогенными системами

Гетерогенные каталитические системы, к числу которых относятся первые из использованных инициирующих комплексов переходных металлов с алкилметаллами, сохраняют большое значение и в настоящее время. Они образуются либо при взаимодействии некоторых растворимых исходных компонентов (например, $TiCl_4$ с R_3Al), либо если один из них нерастворим (например, $TiCl_3$). Активные центры возникают при этом на кристаллической поверхности твердой фазы. Механизм действия таких систем в принципе совпадает с уже рассмотренным в предыдущем разделе. Эти системы отличаются более высокой стереоспецифичностью, связанной с определенным топохимическим действием кристаллической поверхности. Так, при полимеризации на системе $TiCl_3-R_3Al$ стереорегулярность сильно зависит от типа кристаллической модификации $TiCl_3$. Это соединение существует в нескольких модификациях, различающихся строением кристаллической решетки; важнейшие из них α -, β - и γ -модификации. Поливариантность каталитических систем, дополненная разнообразием кристаллографических форм твердых катализаторов, создает особенно благоприятные возможности для подбора возбудителей, способных обеспечить образование макромолекул заданной структуры. Число известных систем подобного рода чрезвычайно велико [25, 26].

Кинетика полимеризации

Трудности, возникающие при изучении кинетики в гетерогенных системах, обусловлены рядом обстоятельств. В системах газ — жидкость — твердое вещество, к которым относятся многие из них, на течение процесса кроме химических факторов заметное влияние могут оказывать физические процессы: абсорбция газа жидкой фазой, диффузия растворенного вещества к поверхности твердой фазы. Это необходимо учитывать при интерпретации кинетических закономерностей, наблюдаемых в гетерогенных системах. В частности, для этих систем характерна линейная зависимость стационарной скорости реакции от площади поверхности катализатора или его массы. Отклонение от линейности всегда можно интерпретировать как влияние физических процессов. Эти трудности частично преодолеваются созданием условий, обеспечивающих эффективный массоперенос, что исключает возникновение градиента концентрации мономера в растворе. Кинетические измерения обычно проводят в условиях равновесия между газовой и жидкой фазами.

Систематические исследования в интересующей нас области наиболее полно проведены для катализаторов на основе TiCl_3 (полимеризация пропилена) и VCl_3 (полимеризация 4-метилпентена-1) [18, 27].

Важность учета абсорбционных явлений можно проиллюстрировать на примере полимеризации пропилена при постоянном давлении на системе $\text{TiCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ в гептане. На рис. V-11 показаны кинетические кривые, полученные при различных скоростях перемешивания. В этих условиях скорость изменения концентрации пропилена в растворе выражается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \beta ([M]_0 - [M]) - kG [M]$$

где $[M]$ — концентрация мономера в растворе; $[M]_0$ — концентрация мономера на границе раздела газ — жидкость; k — константа скорости реакции; β — коэффициент массопереноса; G — масса катализатора.

В условиях, при которых можно пренебречь зависимостью скорости полимеризации от времени, при данной скорости перемешивания $d[M]/dt = 0$. Тогда при двух разных скоростях перемешивания для скорости полимеризации, например v_a и v_b , получим:

$$v_a = \beta_a ([M]_0 - [M]_a) = k [M]_a G$$

$$v_b = \beta_b ([M]_0 - [M]_b) = k [M]_b G$$

или

$$v_a = \frac{\beta_a k G}{\beta_a + k G} [M]_0 \text{ и } v_b = \frac{\beta_b k G}{\beta_b + k G} [M]_0$$

Если $\beta \gg kG$, реакция будет контролироваться кинетикой и уравнение скорости примет вид: $v = kG [M]_0$; если же $\beta \ll kG$, то скорость полимеризации контролирует диффузия мономера и $v = \beta [M]_0$; заметим, что в этом случае реакция имеет псевдонулевой порядок по катализатору.

В гетерогенных системах протекают побочные реакции катализатора, к числу которых относятся алкилирование и восстановление. Типичный пример — широко используемая система $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [2]. Здесь параллельно проходит ряд реакций: $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)} \rightarrow \text{Ti(II)}$ [см. схему (V-3)]. Каждый из соответствующих продуктов может участвовать в образовании каталитических комплексов. При этом различные по валентному состоянию соединения приводят к комплексам с разной каталитической активностью и к образованию полимеров с разным МВР. Все эти факторы необходимо учитывать при изучении кинетики, так как в зависимости от условий проведения реакции скорость ее может возрастать или уменьшаться во времени.

Наиболее подробно исследована полимеризация на относительно простой гетерогенной системе $\text{TiCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [28]. При полимеризации пропилена было установлено, что скорость полимеризации v при постоянном давлении заметно изменяется во времени. Кинетические кривые могут быть двух типов (рис. V-12). Если используется

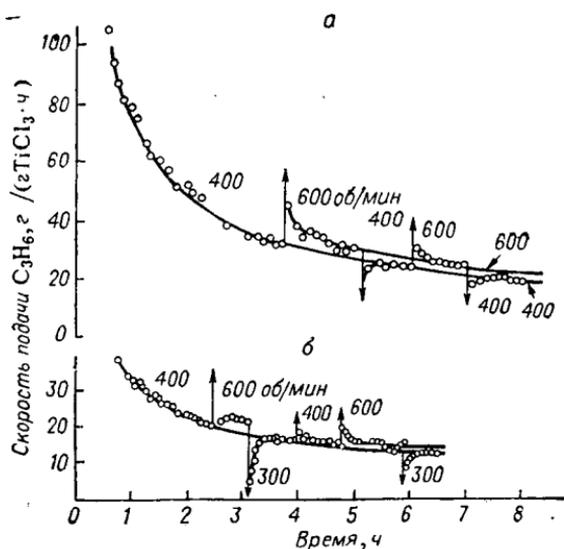


Рис. V-11. Влияние скорости перемешивания на кинетику полимеризации в системе пропилен— TiCl_3 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ —гептан при мольном отношении $\text{Al}/\text{Ti} = 1$ и температуре 44°C (а) и 27°C (б).

свежеприготовленный катализатор, наблюдается индукционный период (кривая I), в течение которого v возрастает до максимального значения, а затем падает и становится постоянной; при полимеризации на «состаренном» в течение определенного времени катализаторе максимумы на кривой отсутствуют — v постепенно увеличивается до установления стационарного состояния. Характер начальных участков обоих типов кривых определяют процессы образования активных центров и изменение поверхности катализатора.

Проиллюстрируем это следующими примерами, относящимися к системе TiCl_3 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ —пропилен:

порядок смешения реагентов

уравнения скорости полимеризации

$$[\text{TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}] + \text{C}_3\text{H}_6 \quad v_0 \approx P^2 t; \quad v_0 = k P^2 \left\{ \frac{K_p [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]}{1 + K_p [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]} \right\} t$$

$$(\text{TiCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_6) + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \quad v_0 = k P [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}] t$$

где k — константа скорости реакции; K_p — константа адсорбционного равновесия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ на поверхности TiCl_3 ; P — давление пропилена (см. также рис. V-13).

На стационарном участке реакции оба случая описываются одним уравнением скорости:

$$V_{\text{стац}} = A \exp(E/RT) G P$$

где G — масса катализатора; $E = -10$ ккал/моль.

При построении кинетических моделей полимеризации на гетерогенных каталитических системах возможны различные допущения относительно механизма взаимодействия активных центров на поверхности с мономером.

Наиболее простое предположение состоит в том, что концентрация активных центров не зависит от концентрации частиц, адсорбированных на поверхности катализатора, и полимер образуется при взаимодействии с мономером из объема. При достаточно высокой концентрации металлалкила скорость роста цепи описывает уравнение:

$$v_2 = k_2 [M] [C]_0$$

где k_2 — константа скорости роста цепи; $[M]$ — концентрация мономера в объеме; $[C]_0$ — концентрация активных центров на поверхности катализатора.

Согласно этому уравнению скорость полимеризации не зависит от концентрации металлалкила. Однако, как было показано выше, во многих случаях при экспериментальных исследованиях эта зависимость наблюдается [27].

Другое предположение заключается в том, что концентрация активных центров на поверхности зависит от концентрации адсорбированного металлалкила и рост цепи происходит с участием адсорбированных молекул мономера. Тогда для скорости роста цепи можно записать:

$$v_2 = k_2 \theta_M \theta_A S$$

где θ_M и θ_A — части поверхности катализатора, занятые адсорбированным мономером и металлалкилом соответственно; S — общая поверхность катализатора.

С последним уравнением согласуются некоторые данные [28], но большинство результатов исследований кинетики на гетерогенных катализаторах не совпадает с этой зависимостью.

Более удовлетворительно экспериментальные данные по полимеризации α -олефинов на гетерогенных катализаторах описывает уравнение

$$v_2 = k_2 \theta_M [C]_0 \quad (V-7)$$

Уравнение (V-7) предложено в работе [27] для описания кинетики полимеризации 4-метилпентена-1 на системе VCl_3-R_3Al .

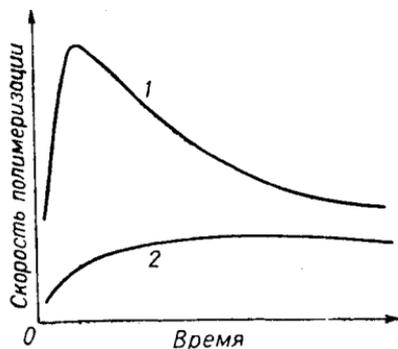


Рис. V-12. Влияние способа подготовки иницирующей системы на тип кинетической кривой [28]:

1 — смещение компонентов системы в присутствии мономера; 2 — длительная выдержка компонентов до введения мономера.

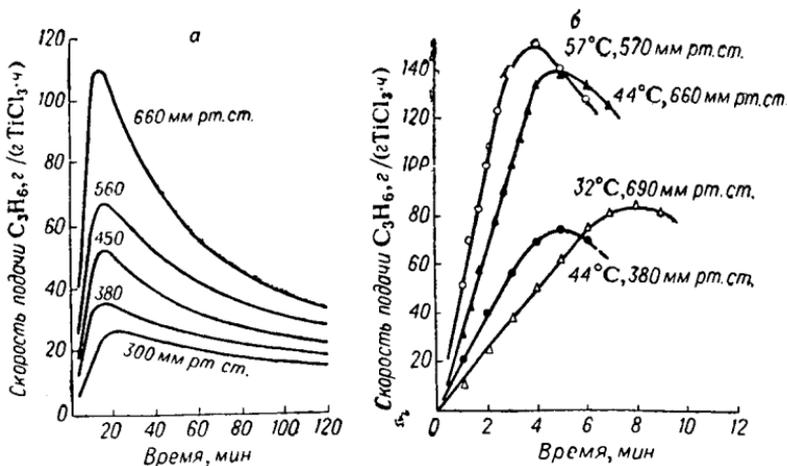


Рис. V-13. Кинетика полимеризации в системе пропилен— TiCl_3 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ —гептан при различных давлениях и температурах [28]; последний введенный компонент — мономер (а) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (б).

Адсорбция мономера и металлалкила на поверхности описывается по известному закону Лангмюра — Хиншельвуда:

$$\theta_M = \frac{K_M [M]}{1 + K_M [M] + K_A [A]}$$

$$\theta_A = \frac{K_A [A]}{1 + K_M [M] + K_A [A]}$$

где K_M , K_A — константы адсорбционного равновесия.

Среднечисленная степень полимеризации за время реакции выразится через:

$$(\bar{P}_n)_t = \frac{\int_0^t k_2 \theta_M [C]_0 dt}{[C_0] + \int_0^t k_{4M} \theta_M [C]_0 dt + \int_0^t k_{4A} \theta_A [C]_0 dt} \quad (\text{V-8})$$

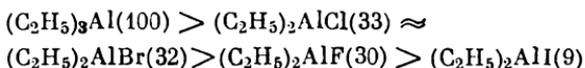
где k_{4M} и k_{4A} — константы скорости передачи цепи на мономер и металлалкил соответственно.

Если кроме этих актов передачи протекают реакции спонтанного обрыва с образованием неактивного полимера и регенерацией активных центров, то в знаменатель уравнения (V-8) войдет слагаемое $\int_0^t k_{сп} [C]_0 dt$ ($k_{сп}$ — константа скорости спонтанного обрыва).

Из уравнения (V-8) следует, что в рамках принятых допущений степень полимеризации образующегося полимера изменяется в начальной стадии реакции, но становится постоянной при большей ее продолжительности и не зависит от концентрации переходного металла.

Уравнение (V-8) хорошо согласуется с данными по полимеризации пропилена [29] и 4-метилпентена-1 [30].

Зависимость скорости полимеризации от концентрации алкилалюминия в этих системах отсутствует. В то же время природа металлорганического компонента имеет существенное значение. Это иллюстрируют данные по полимеризации пропилена на системах $\alpha\text{-TiCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ (в скобках указаны относительные скорости полимеризации) [28]:



Аналогичные кинетические данные получены при полимеризации этилена на тех же системах.

Рассмотрим данные по кинетике полимеризации разных мономеров на одной и той же каталитической системе в идентичных условиях. Такие данные известны для полимеризации этилена, пропилена и бутена-1 на системе $\alpha\text{-TiCl}_3\text{—}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ [31].

Из нормированных к единице (по концентрации TiCl_3 и мономера) конверсионных кривых видно большое различие в поведении трех сопоставляемых мономеров (рис. V-14). Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли реакции передачи на металлорганический компонент (рис. V-15). При полимеризации этилена и пропилена этот эффект уменьшается с возрастанием конверсии. Для бутена-1 отмечено противоположное явление (рис. V-16).

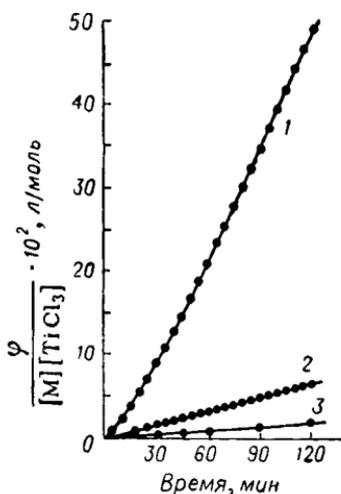
Ниже приведены кинетические константы скорости реакции роста k_2 и передачи цепи k_4 для полимеризации этилена, пропилена и бутена-1 на системе $\text{TiCl}_3\text{—}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ при 60 °С:

	k_2 , л/(моль·с)	$k_4 \cdot 10^3$, л ^{0,5} / (моль ^{0,5} ·с)
Этилен	78	0,8
Пропилен	18	0,4
Бутен-1	7,3	1,3

Удобным объектом для изучения кинетических характеристик полимеризации на гетерогенном катализаторе оказался 4-метилпентен-1 [27, 30]. Полимеризация этого мономера характеризуется возрастанием скорости в начальном периоде, за которым следует стационарный участок и далее падение скорости реакции вследствие снижения концентрации мономера. Порядок реакции по мономеру меняется от первого при $[\text{M}] < 1$ моль/л до близкого ко второму на квазистационарном участке. Концентрация активных центров пропорциональна концентрации VCl_3 . Это соблюдается только при $[\text{VCl}_3] \leq 10^{-3}$ моль/л; при более высоких значениях $[\text{VCl}_3]$ скорость полимеризации уменьшается (если отношение V/Al постоянно), что связано с повышением концентрации алкилалюминия.

Температурная зависимость скорости полимеризации подчиняется уравнению Аррениуса примерно до 50 °С. При более высокой температуре скорость падает, что можно объяснить необратимой

Рис. V-14. Относительная активность мономеров при полимеризации в системе $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ —гептан при 60 °С (φ — конверсия) [31]:
1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — бутен-1.



деактивацией катализатора. VCl_3 в этом отношении моделирует и другие системы.

Из данных работ [27, 28] можно рассчитать концентрацию активных центров в системах $\text{VCl}_3\text{-R}_{3-n}\text{AlX}_n$ —4-метилпентен-1 и $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-R}_{3-n}\text{AlX}_n$ —пропилен для серии алюминийалкилов в предположении, что константы скорости роста цепи не зависят от природы алюминиевого компонента. Полученные значения составляют: для VCl_3 $[\text{M}^*] \approx (2,3 \div 6,1) \cdot 10^{-4}$ моль/моль V и для TiCl_3 $[\text{M}^*] \approx (3 \div 10) \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ti.

В гетерогенных системах такие не очень большие изменения могут быть обусловлены различными причинами, в том числе различием в степени дисперсности катализатора.

Для полимеров, образующихся в гетерогенных системах, отмечаются следующие закономерности [28]. На первой стадии полимеризации молекулярный вес сильно возрастает с конверсией, затем его повышение асимптотически замедляется (рис. V-17). На молекулярный вес полимера значительно влияет введение в систему водорода (см. рис. V-17). МВР полиэтилена и полипропилена, образующихся под действием гетерогенных систем, в общем случае очень широкое; степень полидисперсности составляет 10—20.

Связь степени полимеризации со скоростью реакции можно представить следующим образом:

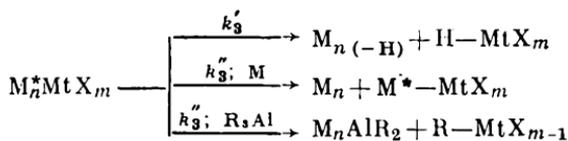
$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t v_2 dt}{[\text{M}^*]_t + \int_0^t \sum v_3 dt}$$

где v_2 — скорость полимеризации; $\sum v_3$ — сумма скоростей реакций обрыва и передачи; $[\text{M}^*]_t$ — число растущих полимерных цепей в момент времени t .

На стационарном участке

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\sum v_3}{v_2} + \frac{[M^*]_t/v_2}{t}$$

Возможны следующие реакции ограничения роста цепи:



При учете этих реакций обратная средняя степень полимеризации для стационарного участка выразится через

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_3' + k_3''P + k_3''[R_3Al]^x}{k_1P}$$

где P — давление мономера; x — величина, зависящая от степени ассоциации R_3Al (обычно x лежит в пределах от 0,5 до 1,0).

Кинетические данные позволяют сформулировать некоторые соображения о характере реакций ограничения роста цепи, протекающих на гетерогенных катализаторах. Почти постоянная скорость полимеризации указывает на практическое отсутствие реакций кинетического обрыва цепи. Однажды возникший активный центр может сохранять свою активность достаточно долго, в отличие от гомогенных систем. Однако ход кривой изменения молекулярного веса показывает, что кинетические цепи прерываются реакциями передачи.

В гетерогенных каталитических системах алкилалюминий в общем случае находится в большом избытке (даже при исходном отношении $Ti/Al = 1$), так как большая часть атомов переходного металла находится внутри кристаллической фазы. Некоторое количество алкилалюминия в этих условиях необходимо для перевода пространственно доступных атомов титана в каталитические центры. Поскольку вместе с мономером в систему часто вводятся примеси, алкилалюминий расходуется на взаимодействие с ними, и дезактивированные примесями позиции на поверхности кристалла вновь

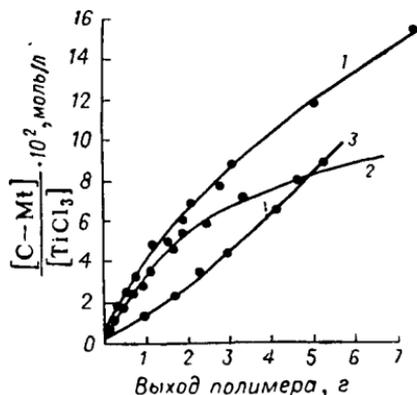


Рис. V-15. Зависимость относительной концентрации связей C—Mt от конверсии при полимеризации в системе $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ —гептан при $60^\circ C$ [31]: 1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — бутен-1.

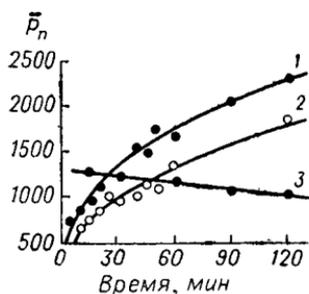


Рис. V-16. Зависимость среднечисленной степени полимеризации в системе $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ —гептан при $60^\circ C$ от продолжительности полимеризации мономеров [31]:
1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — бутен-1.

активируются. Широкое МВР, характерное для полимеров, образующихся под действием этих систем, указывает на то, что не все центры реакции роста обладают одинаковой активностью. В большинстве случаев на разных активных центрах протекают независимо друг от друга реакции с различной скоростью и при этом образуются макромолекулы различного молекулярного веса. Таким образом, общее МВР есть наложение ряда отдельных распределений (см. стр. 38). Это можно особенно хорошо показать на примере системы $TiCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$. Полимеризация здесь протекает как на $Ti(IV)$ -, так и на $Ti(III)$ -центрах независимо друг от друга [32]. $Ti(IV)$ благодаря высокой электроотрицательности оказывает сильное влияние на β -водородный атом растущей цепи. При полимеризации в присутствии дейтерия обмен на β -водородный атом растущей цепи на $Ti(IV)$ -центрах происходит значительно интенсивнее, чем реакция с дейтерием. Данные по содержанию групп CND во фракциях полимера позволили количественно оценить относительные доли, образовавшиеся за счет $Ti(IV)$ - и $Ti(III)$ -центров. Как оказалось, цепи, выросшие на $Ti(IV)$ -центрах, отличаются существенно меньшей степенью полимеризации, что и объясняется элиминированием β -водородного атома концевой звена растущей цепи.

Стереорегулирование

Стереоспецифичность действия рассматриваемых катализаторов является функцией природы исходных компонентов и их относительных концентраций. Однако строгая связь стереорегулярности полимеров с этими факторами не установлена. Качественно показано, что в ряду соединений переходных металлов (при сохранении алюминийорганического соединения постоянным, например $(C_2H_5)_3Al$) отчетливо проявляется зависимость строения полимера от природы другого компонента системы.

Ниже приведены такие результаты для полипропилена [47]:

Производное переходного металла	$\alpha, \gamma, \delta-TiCl_3$	$\{VCl_3$	$\beta-TiCl_3$	$TiCl_4$	VCl_4	$TiBr_4$
Содержание изотактической фракции, %	80÷93	73	40—50	30÷60	48	42

ТАБЛИЦА V-4
Основные характеристики
кристаллических модификаций $TiCl_3$

Показатель	Тип кристаллической модификации				
	α	β	γ	δ	
Цвет	Фиолетовый	Коричневый	Фиолетовый	Черный	
Тип решетки, образованной атомами Cl	Гексагональная	Гексагональная	Кубическая	Статистическое сочетание α - и γ -форм	
Тип решетки, образованной атомами Ti	Октаэдрическая	Октаэдрическая	Октаэдрическая	—	
Тип кристаллов	Пластинчатый, регулярно гексагональный	Нитеподобный (типа сендвич)	Пластинчатый	Смешанный (пластинчатый + нитеподобный)	
Диаметр кристалла, мкм	~ 1	$\sim 0,05$	$\sim 0,05$	$\sim 0,1$	
Удельная поверхность, m^2/g	$1 \div 10^2$	$10 \div 80$	$10 \div 80$	$10 \div 80$	

Можно также отметить зависимость выхода изотактической фракции от природы металлорганического компонента: $(C_2H_5)_3Al/TiCl_3$ — 79,4%, $(C_{16}H_{33})_3Al/TiCl_3$ — 59,0%. По-видимому, эти различия обусловлены сосуществованием нескольких типов активных центров, действующих с разной скоростью и различающихся по стереоспецифичности.

Как было отмечено, в качестве кристаллического компонента в гетерогенных катализаторах обычно используются различные модификации $TiCl_3$. Для сравнения этих систем с рассмотренными выше гомогенными системами полезно кратко охарактеризовать структуру различных кристаллических модификаций $TiCl_3$. У модификаций α , γ и δ в направлении главной оси кристалла чередуются два слоя атомов хлора с одним слоем атомов титана. Наглядно кристалл можно представить как структуру типа сендвич из слоев хлор — титан — хлор. Атомы хлора в кристалле образуют сами по себе в α -модификации гексагональную решетку, в γ -модификации — кубическую. δ -Модификация содержит статистически распределенные области α - и γ -форм.

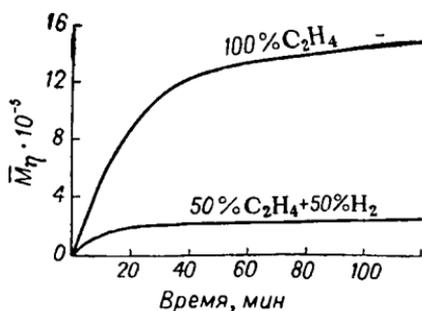
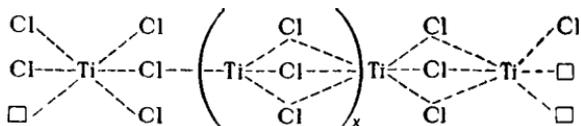


Рис. V-17. Влияние водорода на кинетику полимеризации в системе этилен — $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$ — гептан [28].

Атомы титана, которые много меньше атомов хлора, расположены в промежутках между слоями атомов хлора и образуют октаэдрическую конфигурацию. В соответствии со стехиометрией только $1/3$ всех октаэдрических внутренних промежутков может быть занята атомами титана. Характеристика различных модификаций $TiCl_3$ приведена в табл. V-4.

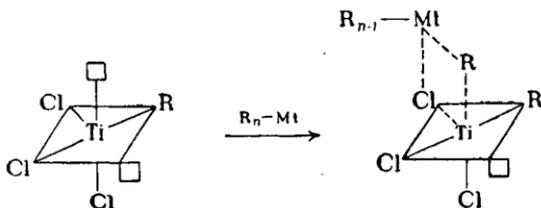
Таким образом, известные модификации $TiCl_3$ являются октаэдрическими: каждый атом Ti окружен в них шестью атомами хлора. Внутри кристалла это приводит к нейтрализации всех зарядов (каждому атому титана принадлежит $6/2$ атомов хлора). Из электронной нейтральности кристалла следует, что на ребрах и гранях кристалла координационная насыщенность неполная, как показано ниже на примере β -модификации:



Каждое такое «ожерелье» должно в разрезе показывать три свободных места (на местах хлора), что соответствует стехиометрии суммарной формулы $(TiCl_3)_x$.

Координационная ненасыщенность активных центров каталитической полимеризации установлена при исследовании реакции гетерогенных катализаторов (окиснохромового, $TiCl_2$, *трис*-*л*-алкилхрома) с ингибиторами (PH_3 , CO), обладающими большей электронодонорной способностью по сравнению с олефинами [33].

Из энергетических соображений следует, что вакантные места в случае β - $TiCl_3$ находятся на концах «ожерелья», т. е. на поверхностях, перпендикулярных к главной оси игольчатого кристалла. Соответственно в пластинчатых кристаллах вакантные места находятся на боковых поверхностях. Эти координационно ненасыщенные позиции, по-видимому, и являются основными местами атаки при взаимодействии с металлалкилом. Образующимся в результате активным центрам можно приписать структуру, вполне аналогичную уже рассмотренным гомогенным каталитическим комплексам. Схема взаимодействия приведена ниже:



На одном из вакантных мест происходит координация мономера. Протекание реакции роста именно на гранях, а не на наиболее правильно построенных поверхностях кристаллического $TiCl_3$, под-

тверждается результатами электронно-микроскопического исследования [34]. Эти же опыты показали, что число активных центров меньше числа атомов титана, обладающих незанятыми местами. Очевидно, для возникновения активного центра должны выполняться дополнительные условия. Возможно, например, что активными являются только те атомы титана, которые кроме двух свободных мест содержат по крайней мере один атом хлора, не связанный с другими атомами титана и доступный для участия в обменной реакции с алкильной группой. Такая ситуация возможна лишь на углах кристалла.

Эти соображения важны и для объяснения стереоспецифичности реакции. По-видимому, атом хлора на поверхности кристалла, связанный с алюминием мостиковой связью, образует матрицу, обеспечивающую координацию мономера только в совершенно определенной конфигурации. Все же точная интерпретация механизма стереорегулирования пока отсутствует.

Отметим в заключение возможность проведения полимеризации под действием некоторых производных переходных металлов в отсутствие специально введенного алкилирующего агента. Один из примеров — полимеризация этилена, инициированная соединением CH_3TiCl_3 [35]. Этот формально однокомпонентный инициатор сравнительно легко распадается с отщеплением TiCl_3 , который реагирует далее с исходным соединением, образуя CH_3TiCl_2 . По-видимому, истинным инициатором является именно последний из указанных продуктов.

Образование алкилтитангалогенидов и их каталитическая активность были установлены также при исследовании полимеризации этилена в присутствии одного TiCl_3 или TiCl_4 при одновременном воздействии γ -излучения, которое активирует превращение галогенидов в алкильные производные переходного металла [36].

Известны патентные данные [37—39] по использованию монометаллических катализаторов для полимеризации этилена (TiCl_3 —гексафенилэтан), пропилена (TiCl_3 —1,2-дигидротолуол) и др.

Все каталитические системы, содержащие только переходный металл, обладают очень слабой активностью. Это нетрудно объяснить тем, что с ростом полимерной цепи связь Mt—C в отсутствие лигандов типа кислот Льюиса ($\text{R}_{3-n}\text{—AlX}_n$) дестабилизируется, быстро разрывается и активные центры дезактивируются. Исключения составляют π -аллильные комплексы переходных металлов. Процессы полимеризации под действием этих катализаторов рассматриваются на стр. 218.

Сополимеризация

Этот вопрос наиболее изучен для ряда α -олефинов. На нескольких системах показана более высокая реакционная способность этилена по сравнению с другими олефинами (табл. V-5), что свидетельствует об определяющей роли стадии внедрения мономера в двухактной реакции роста цепи; как электронодонор, способный

ТАБЛИЦА V-5

Реакционная способность α -олефинов при их сополимеризации под действием систем на основе тригексилалюминия и хлорпроизводных переходных металлов [40]

M_1	M_2	Соединение переходного металла	r_1	r_2
Этилен	Пропилен	$VOCl_3$	18,0	0,065
		VCl_4	7,0	0,068
		VCl_3	5,6	0,145
		$TiCl_4$	33	0,032
		$TiCl_3$	16	0,110
		$TiCl_2$	16	0,110
		VCl_4	30,0	0,019
Пропилен	Бутен-1	VCl_3	30,0	0,043
		VCl_4	4,4	0,227
		VCl_3	4,0	0,252
		VCl_4	4,0	0,252

к образованию π -комплексов с переходными металлами, этилен уступает α -олефинам.

Состав сополимеров не зависит от концентрации катализатора и отношения Mt/Al ; он определяется природой и валентным состоянием переходного металла. Это отражают данные по сополимеризации этилена (M_1) с пропиленом под действием систем (*изо*- C_4H_9) $_3Al-Mt^nX_n$ [41]:

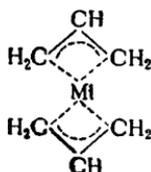
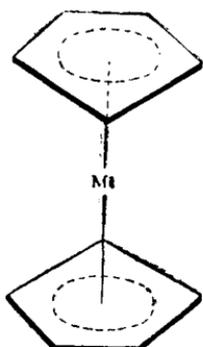
Соединение переходного металла	VCl_4	$VOCl_3$	$TiCl_4$	$ZrCl_4$	$HfCl_4$
r_1	16	28	37	61	76

Полимеризация под действием π -аллильных комплексов переходных металлов

Катализаторы ионно-координационной полимеризации, рассмотренные выше, представляют собой соединения переходных металлов с крайне малостабильной σ -связью металл — углерод. Основные факторы, определяющие стабильность этой связи, — валентное состояние металла, природа лигандов, пространственные соотношения. С электронной точки зрения нестабильность σ -связи $Mt-C$ объясняется тем, что разница в энергии между частично заполненными ($n-1$) d -орбиталями и ns -, np -орбиталями (следующего n -слоя) мала и возможно легкое возбуждение несвязывающих электронов высшей из занятых d -орбиталей, сопровождающееся переходом их на разрыхляющую орбиталь σ -связи $Mt-C$ [42]. Это приводит к дестабилизации связи.

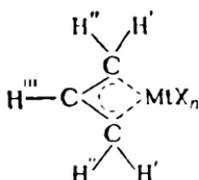
Повышение разности энергий высшей занятой и нижней разрыхляющей орбиталей, увеличивающее прочность связи $Mt-C$, может быть достигнуто, например, за счет образования связи с участием нескольких электронов лиганда. Такими соединениями являются олефиновые, аллильные, диеновые, циклопентадиенильные и аре-

новые π -комплексы. В них электроны донорных и акцепторных орбиталей лигандов делокализованы и связь с металлом осуществляет молекулярная орбиталь, охватывающая несколько С-атомов лиганда, например:

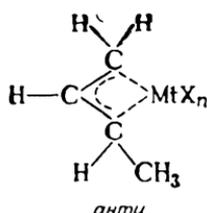
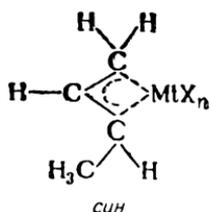


В ряду π -комплексов наиболее прочные связи реализуются в случае циклопентадиенильных и ареновых соединений, в которых электрон металла переходит на связывающую орбиталь π -системы. В π -аллильных соединениях этот переход осуществляется на разрыхляющую орбиталь, что определяет их относительно меньшую стабильность.

Строение π -аллильных комплексов установлено с помощью ПМР-спектров [43]. Атомы углерода аллильной системы имеют планарное расположение, метиленовые группы эквивалентны:



Различные химические сдвиги для атомов водорода в спектрах ПМР указывают, что атом металла расположен ближе к атомам H' и H'' , чем к H''' , концевые атомы углерода аллильной системы имеют sp^2 -гибридизацию [44]. В случае π -аллильных комплексов с несимметрично замещенной аллильной группой (например, π -кротильных) образуются два изомера:



Валентное состояние металла в π -комплексах не определено однозначно; в зависимости от степени ионности связи электронная

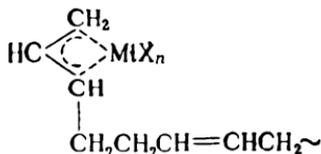
ТАБЛИЦА V-6
Микроструктура полибутадиена,
полученного на π -аллилникельгалогенидах
в бензольном растворе [47]

π -Аллильный комплекс никеля	Содержание звеньев в полимере, %			π -Аллильный комплекс никеля	Содержание звеньев в полимере, %		
	1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-		1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
$[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$	93	5	2	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$	89	7	4
$[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiBr}]_2$	45	53	2	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$	46	53	1
$[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$	6	92	2	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$	0	97	3

плотность на металле может изменяться [45]. В растворах π -аллильные комплексы существуют как в мономерном, так и в ассоциированном состоянии — в зависимости от природы растворителя. В неполярных средах, как правило, реализуется ассоциированное состояние.

Одной из характерных особенностей π -аллильных комплексов является возможность $\pi \rightarrow \sigma$ -переходов связи металл — углерод [46], что определяет их каталитическую активность.

π -Аллильные комплексы переходных металлов получили наибольшее применение при полимеризации диенов. По строению они моделируют структуру активного центра растущей цепи:



син-Конфигурация такого комплекса соответствует 1,4-*транс*-звеньям, *анти*-конфигурация — 1,4-*цис*-звеньям в полимерной цепи.

Наиболее типичными катализаторами такого типа для полимеризации диенов являются π -аллильные соединения никеля, кобальта, хрома в сочетании с галогенидами металлов (TiCl_4 , VCl_4 , AlCl_3). Под влиянием таких систем, обстоятельно изученных Долгопловском с сотрудниками, получают полидиены, содержащие до 94—97% *цис*- или *транс*-звеньев в цепи [47]. Стереорегулирующая способность π -аллильных соединений определяется природой лигандов и комплексантов (электроноакцепторных соединений). Соответствующие данные для π -аллилникельгалогенидов представлены в табл. V-6.

Из солей металлов наибольшую активную способность проявляют AlX_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , CoCl_2 . Предполагается [48], что указанные соли образуют смешанный комплекс с π -аллилникельгалогенидом:

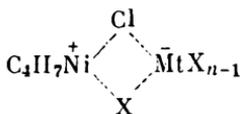


ТАБЛИЦА V-7

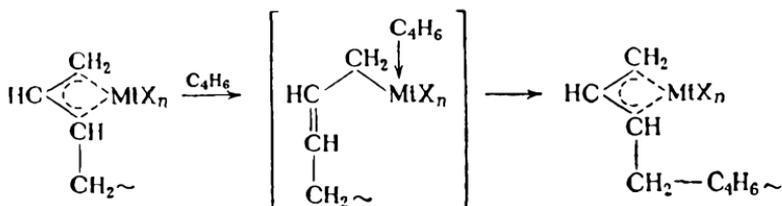
Влияние электроноакцепторов (ЭА) на изменение стереоспецифичности действия π -кротилникельиодида [47]

$[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2 = 0,3$ мол. % к бутадиену; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 50$ объемн. %; растворитель бензол.

ЭА	$\frac{[\text{C}_4\text{H}_7\text{NiI}]}{\text{ЭА}}$	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев в полибутадиене, %		
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-
В отсутствие ЭА	—	20	49	21	—	95	5
Хлораль	0,5	—15	6	28	95	3,5	1,5
Хлорангидрид трихлоруксусной кислоты	0,5	—15	6	41	94	4	2
Гексахлорацетон	1	—15	3,5	20	92	5	3
Хлоранил	0,5	—1	117	8,7	90	7	3
Иод	2	—15	48	13	84	15	1
Иодное олово	1	—15	48	13	85	13	2

Такое взаимодействие приводит к увеличению положительного заряда на атоме никеля и повышению его способности к координации с мономером.

В общем случае механизм полимеризации на π -аллильных комплексах переходных металлов можно представить как последовательное чередование стадии координации мономера, сопровождающееся образованием σ -связи, и стадии вхождения мономера в цепь с регенерацией π -аллильного активного центра [48]:



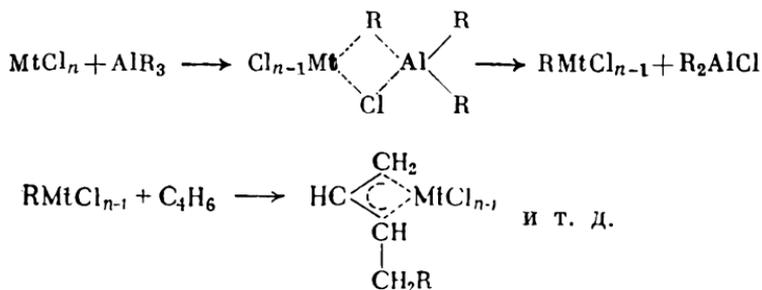
При значительном электронном дефиците на атоме переходного металла, при котором число вакантных мест достаточно для координации с обеими двойными связями диена, образуется *цис*-конфигурация звена в полимерной цепи. Если координация диена с переходным металлом происходит с участием только одной двойной связи, то реализуется термодинамически более выгодная *транс*-конфигурация звена. С этой точки зрения роль электроноакцепторов (или доноров) в π -аллильных каталитических системах заключается в том, что между ними и π -аллильными соединениями образуется комплекс, равновесная концентрация которого определяет отношение актов координации мономера в положения 1,4- и 1,2(3,4)- (табл. V-7).

Существенное влияние на структуру образующегося полидиена оказывает также природа лигандов в координационной сфере

переходного металла [49]. Так, под влиянием кротилникельодида образуется полибутадиен, содержащий 95% *транс*-звеньев, в то время как под влиянием кротилникельхлорида полимер на 95% состоит из *цис*-звеньев.

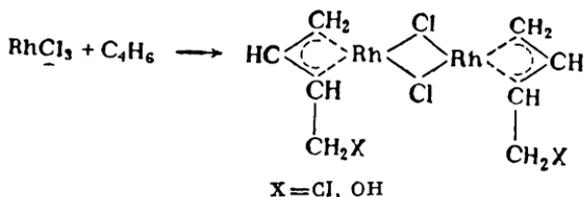
Образование в полидиенах структур типа 1,2- и 3,4- можно представить исходя из предположения, что координация мономера осуществляется только одной двойной связью; при образовании нового звена полимерной цепи по тем или иным причинам исключается возможность регенерации π -аллильной системы.

В заключение отметим, что между катализаторами π -аллильного типа и обычными ионно-координационными системами на основе переходных металлов имеется генетическая связь. Каталитические системы на основе солей кобальта и никеля в сочетании с алюминий-алкилами, так же как система TiI_4-R_3Al , позволяют проводить полимеризацию бутадиена с образованием полимера, состоящего на 98% из 1,4-*цис*-звеньев [50]. В то же время каталитические системы на основе солей ванадия ($VCl_3, VOCl_3$) в сочетании с R_3Al приводят к получению преимущественно 1,4-*транс*-полимеров [51]. Механизм действия этих систем имеет много общего с реакциями на π -аллильных комплексах. Алкилирование переходного металла в этих условиях создает необходимую предпосылку для последующего образования π -аллильной системы:



По-видимому, протекание реакции в сторону образования 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-структур определяется теми же факторами, которые действуют в системах на основе π -аллильных комплексов.

Интересным примером своеобразия полимеризации диенов на комплексных соединениях переходных металлов даже в сильно-полярной среде (воде) является стереоспецифическая полимеризация бутадиена под влиянием соединений родия [52], в частности $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$. Возникновение активного центра в этих системах описывается схемой [53]:



Не исключено, что устойчивость π -аллильных родиевых соединений в воде и их способность инициировать полимеризацию диенов связана с тенденцией октаэдрической электронной системы d^6 принимать низкоспиновую конфигурацию t_{2g}^6 и повышенной склонностью $4d^n$ - и $5d^n$ -конфигураций валентных электронов к спариванию.

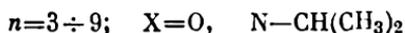
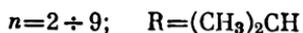
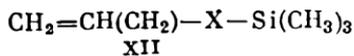
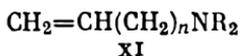
Полимеризация полярных мономеров

Присутствие полярного мономера, как правило, препятствует образованию активных центров ионно-координационного типа или вызывает их дезактивацию. Причина этого прежде всего в способности полярных групп легко вступать во взаимодействие со связью $Mt-C$ переходного металла и алюминийорганического компонента, вызывая их разрушение. Кроме того, функциональные группы полярных мономеров способны выступать в качестве лигандов по отношению к координационно ненасыщенным производным переходных металлов, образуя прочные комплексы. Последнее обстоятельство препятствует координации этих мономеров по $C=C$ -связи.

Возможность полимеризации полярных мономеров на комплексных катализаторах возникает, если образование прочных комплексов устранено путем экранирования полярной группы или существенного понижения ее донорной активности. В этих условиях мономер реагирует за счет двойной связи. Если такие условия отсутствуют, то чаще всего взаимодействие полярного мономера с комплексами, включающими атомы переходного металла, приводит к образованию свободных радикалов и к развитию реакций радикальной полимеризации.

В настоящее время можно привести лишь несколько примеров, на которых с достоверностью установлено протекание полимеризации полярного мономера винильного ряда под действием инициирующих систем с участием переходных металлов по механизму, отличному от свободнорадикального [54]. Это относится прежде всего к простым виниловым эфирам, для которых еще в 1959 г. был установлен факт образования изотактических полимеров при использовании для инициирования некоторых титаналюминиевых комплексов. Однако по своему характеру и конечному результату эти реакции не отличаются от обычной катионной полимеризации, которая характерна для простых виниловых эфиров.

Более интересны результаты, полученные для мономеров с экранированными полярными группами (XI) или содержащими триметилсилильные группы (XII):



Эти мономеры эффективно полимеризуются под действием титаналюминиевых комплексов, например, $\delta\text{-TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, с образованием высокомолекулярных изотактических полимеров [55].

ТАБЛИЦА V-8

Состав сополимеров метилметакрилата со стиролом [56]

Температура 25 °С; мольное отношение мономеров равно 1; растворитель толуол.

Иницирующая система	Способ подготовки иницирующей системы	Содержание ММА в сополимере, %
Ацетиллацетонат железа—диизобутилалюминийбутоксид—дипиридил	Смешение компонентов системы в присутствии мономера	50
	Длительная выдержка компонентов до введения мономера	99
Ацетилацетонат кобальта—диизобутилалюминийбутоксид—дипиридил	Смешение компонентов системы в присутствии мономера	50—55
	Длительная выдержка компонентов до введения мономера	98

Мономеры типа XII представляют собой соединения с пониженной электронодонорностью O- и N-атомов, обусловленной гибридизацией их *p*-орбиталей с *d*-орбиталями кремния. Это устраняет акты их комплексообразования с катализатором за счет полярных групп. В приведенных примерах полярная группа практически не влияет на реакционную способность двойной связи мономеров, так как удалена от нее на значительное расстояние. Таким образом, их поведение аналогично поведению α -олефинов.

В последние годы появились факты, свидетельствующие о возможности полимеризации обычных полярных мономеров (метилметакрилата, акрилонитрила) под действием инициаторов на основе переходных металлов по ионному типу. Природу этих реакций пока нельзя считать полностью выясненной, но полученные результаты легче всего согласовать с анионным механизмом.

Весьма интересно, что в зависимости от способа подготовки системы иногда может наблюдаться либо радикальный, либо ионный процесс. Это иллюстрируют данные по составу сополимеров метилметакрилата со стиролом, приведенные в табл. V-8 (см. также стр. 5).

Литература

1. Чирков Н. М. *Kineticks and Mechanism of Polyreactions*. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, s. 297.
2. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., ИЛ, 1962. 566 с.
3. Kettle A. *The Stereochemistry of Macromolecules*. N. Y., 1967.
4. Крицкая И. И. Усп. хим., 1966, т. 35, с. 393—427.
5. Clauss K., Vestian H. *Lieb. Ann.*, 1962, Bd. 654, S. 8.
6. Summers L. J. *Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 3604—3615.
7. McBride D. J. *Chem. Soc.*, 1964, p. 1752—1760.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Т. 1. М., «Мир», 1969.
9. Henrici-Olivé G., Olivé S. *Angew. Chem.*, 1971, Bd. 83, S. 121—142.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия, Т. 3. М., «Мир», 1969. 592 с.

11. Рохов Э., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М., ИЛ, 1963. 359 с.
12. Armstrong B., Perkins P., Stewart J. J. Chem. Soc., Dalton, 1972, v. 18, p. 1972—1983.
13. Cossee P. The Stereochemistry of Macromolecules. v. 1. N. Y., 1967.
14. Natta G., Mazzanti G. Tetrahedron, 1960, v. 8, p. 83.
15. Караринка Г., Smith J., Carrick W. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 143—154.
16. Дьячковский Ф. С., Яровицкий П. А., Быстров В. Ф., Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 659—672.
17. Шиндлер А. В кн.: Кристаллические полиолефины. Ред. Рафф и А. Дак. М., «Мир», 1970, с. 134.
18. Henrici-Olivé G., Olivé S. Polymerisation. Katalyse — Kinetik — Mechanismen. Weinheim, 1969.
19. Cossee P. J. Catalysis, 1964, v. 3, p. 80.
20. Henrici-Olivé G., Olivé S. Adv. Polymer Sci., 1969, v. 6, p. 421—438.
21. Boor J. Macromol. Rev., 1967, v. 2, p. 115—152.
22. Гольденберг А. Л., Любецкий С. Г. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 905—908.
23. Torngquist E. Intern. Symposium on Macromol. Chem. Helsinki, 1972.
24. Chien J. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 86—95.
25. Bult V., Higgins T. J. Polymer Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 1025—1031.
26. Gumbolt A. Fortschr. Chem Forsch., 1971, Bd. 16, № 3, S. 299.
27. Burfield D., McKenzie J., Tail P. Polymer, 1972, v. 13, p. 302—319.
28. Keii T. Kineticks of Ziegler — Natta Polymerization, Tokyo, 1972. 262 p.
29. Чирков Н. М., Высокомол. соед., 1967, т. А9, с. 562—573.
30. McKenzie J., Tait P. Polymer, 1972, v. 13, p. 510—535.
31. Schnecko H., Jung K. Makromol. Chem., 1972, Bd. 154, S. 227—238.
32. Schindler A. J. Polymer Sci., 1963, v. C4, p. 81—90.
33. Захаров В. А., Букатов Т. Д., Ермаков Ю. И., Демин З. А. ДАН СССР, 1972, т. 207, с. 857—861.
34. Чирков Н. М. Кинетика и катализ, 1972, т. 8, с. 762—770.
35. Veermann C., Vestian H. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, S. 618—643.
36. Oita K., Nevitt T. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, p. 585—586.
37. Пат. США 2933483, 1960.
38. Пат. США 2976272, 1960.
39. Пат. США 2972608, 1960.
40. Natta G., Mazzanti G., Valvassori A. et al. J. Polymer Sci., 1961, v. 51, p. 429.
41. Karol F., Carrick W. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2654—2665.
42. Chatt J., Shaw B. J. Chem. Soc., 1959, p. 705, 4020.
43. Heck R., Breslow D. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 32, p. 750; v. 83, p. 4023.
44. Фишер Э., Вернер Х. л-Комплексы металлов. М., «Мир», 1968. 382 с.
45. Green M., Nagy P. Adv. Organomet. Chem., 1964, v. 2, p. 325.
46. Wilke G. et al. Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 157—174.
47. Долгопоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К. Полимеризация диенов под влиянием л-аллильных комплексов. М., «Наука», 1968. 160 с.
48. Долгопоск Б. А., Моисеев И. И., Тинякова Е. И. ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 1087—1092. Шараев О. К., Алферов А. В., Тинякова Е. И., Долгопоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1170, 2584.
49. Chatt J., Vallariano L., Venanzi L. J. Chem. Soc., 1957, p. 2496.
50. Moyer P., Leher M. J. Polymer Sci., 1965, v. A3, p. 217.
51. Natta G. Chim. Ind., 1959, v. 41, p. 116.
52. Reinhart R. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4864.

53. Бабицкий Б. Д., Кормер В. А., Поддубный И. Я. и др. ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 1295.
54. Миловская Е. Б., Замойская Л. В., Копп Е. Л. Усп. хим., 1969, т. 38, с. 928.
55. Giannini U., Brückner G., Pellino E., Cussata A. J. Polymer Sci., 1967, v. B5, p. 527.
56. Мазурек В. В., Буданова Г. П., Ким Б. и др. ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 1166.

Долгопоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К., Полимеризация под влиянием л-аллильных комплексов. М., «Наука», 1968. 160 с.

Кристаллические полиолефины. Ред. Р. Рафф, А. Дак. М., «Химия», 1970. 360 с.

Мазурек В. В. Полимеризация винильных мономеров под действием соединений переходных металлов. Л., «Наука», 1974. 252 с.

Марк Г., Гейлорд Н. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., ИЛ, 1962. 550 с.

Радиационная ионная полимеризация

Существуют различные способы инициирования реакций полимеризации без введения специальных возбудителей. Таковы процессы радиационной, электрохимической, термической и фотополимеризации. Радиационные процессы наиболее универсальны как в отношении круга охватываемых объектов, так и в смысле условий проведения процесса, в частности фазового состояния системы и возможного температурного интервала. В основе этой универсальности прежде всего лежит мощность энергетического воздействия на облучаемое соединение, которое вызывает его радиолиз, сопровождающийся в любом случае образованием активных частиц. Кроме этого, при радиолизе возникают частицы и радикальной и ионной природы, благодаря чему исключительная избирательность некоторых мономеров по отношению к определенным активным центрам не является препятствием для синтеза полимеров при условии радиационного инициирования. В этой главе рассматриваются главным образом ионные процессы, радикальные затрагиваются лишь в той степени, в какой это необходимо для разграничения тех и других реакций в сложных случаях. Имеются в виду мономеры, для которых принципиально возможна полимеризация по различным механизмам.

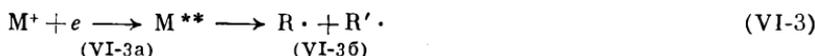
Генерирование начальных активных центров при радиолизе

Первичным актом радиолиза органического соединения, протекающего при воздействии излучения с высокой энергией (γ -лучей, быстрых электронов и др.), является ионизация с образованием положительно заряженной частицы или переход в возбужденное состояние.



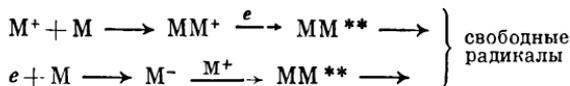
Для продуктов реакции (VI-1) возможен захват электронов нейтральными молекулами, т. е. образование новых ионов, а также акт нейтрализации, сопровождающийся выделением энергии порядка

9—11 эВ. В результате образуется сильно возбужденная молекула для которой наиболее вероятно гомолитическое расщепление:



Расщепление, аналогичное этой схеме, не исключено и для молекул M^* . Молекулы M^* и M^{**} способны к дезактивации вследствие перехода энергии электронного возбуждения в тепловую при соударениях с другими молекулами.

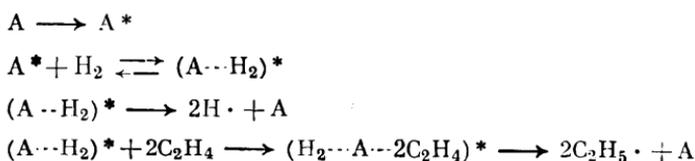
Реакция типа (VI-3а), энергетически гораздо более выгодная, возможна также для вторичных продуктов, образующихся при захвате катиона M^+ или электрона нейтральной молекулой:



Поэтому радиолиз, как правило, в наибольшей мере способствует развитию радикальных процессов. Это относится в особенности к реакциям в жидкой фазе при повышенной температуре, т. е. к условиям, при которых продолжительность жизни органических ионов чрезвычайно мала. Понижение температуры от 27 до -173°C приводит, по Мага (1960 г.), к уменьшению скорости рассеивания энергии ионами примерно на три порядка и, следовательно, благоприятствует протеканию ионной полимеризации.

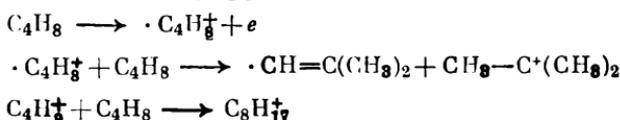
Непосредственным источником образования активных центров реакции инициирования могут быть не только молекулы мономера, но и растворителя, а также побочных продуктов, образующихся в ходе радиолиза. Наглядным примером процесса, в котором источники активных центров — побочные продукты, является радиационная полимеризация этилена, хотя и протекающая по радикальному механизму, но представляющая интерес в связи с нашим рассмотрением.

При воздействии на этилен γ -излучения наряду с полимером образуется водород [1]. О значении этого эффекта для суммарного процесса позволяет судить влияние водорода, введенного в систему до начала реакции, на кинетику полимеризации этилена. Установленную при этом зависимость между скоростью инициирования и относительным содержанием водорода в реакционной смеси объясняет схема Кагии [2], в которой символ А обозначает молекулу как мономера, так и водорода:

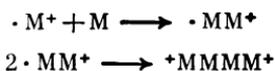


В соответствии с этой схемой иницирующими радикалами являются $H \cdot$ и $C_2H_5 \cdot$.

О возможности аналогичных явлений в процессах ионной природы свидетельствует обнаружение катионов с несколько большей массой, чем у исходных молекул в продуктах радиолиза углеводородов, в частности ионов C_4H_9^+ и C_4H_8^+ в случае метана и изобутилена соответственно [3]. Акты их образования, интересные как путь генерирования начальных центров катионной полимеризации, могут состоять в переносе протона от ионизированной молекулы к нейтральной. Отщепление электрона от молекулы ненасыщенного мономера приводит к возникновению катион-радикалов (обозначим их через $\cdot\text{M}^+$), которые при таком переносе становятся свободными радикалами; одновременно с этим из нейтральной молекулы образуется обычный катион. Выводы о дальнейшей судьбе первичных частиц позволяют сделать результаты масс-спектроскопического анализа продуктов радиолиза. Например, в случае изобутилена обнаружены различные ионы общей формулы $\text{C}_{4n}\text{H}_{8n+1}$ (n от 1 до 4) [4]; их образование иллюстрирует схема:



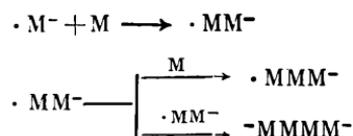
Для катион-радикалов вполне вероятны и другие акты, в том числе переход в дикатионные центры:



Анионное инициирование при действии ионизирующего облучения протекает через стадию образования анион-радикалов $\cdot\text{M}^-$ при захвате мономером электронов, возникающих в первичных актах (VI-1):



Наиболее вероятные дальнейшие акты приведены ниже:

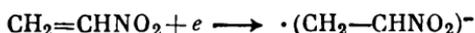


Они вполне аналогичны реакциям превращения анион-радикалов, образующихся в обычных анионных системах (см. стр. 47). Возможность протекания реакции (VI-4) без последующего расщепления мономера, так же как и без взаимодействия анион-радикалов с мономером, подтверждается результатами масс-спектроскопического анализа продуктов одного из наиболее сильных электроноакцепторов винильного ряда — нитроэтилена. Этим методом удалось обнаружить анион-радикалы $\cdot\text{M}^-$, $\cdot(\text{M}_2)^-$ и $\cdot(\text{M}_3)^-$ [5], по-видимому, ответственные за анионную полимеризацию нитроэтилена при радиационном инициировании.

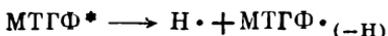
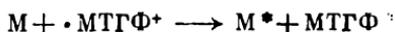
Спектр 1 характеризуется септетом, относящимся к катион-радикалам МТГФ и узким синглетом, обусловленным захваченными электронами. Наличие этих сигналов отвечает обычной схеме радиолиза:



Спектр 2, не содержащий синглета, представляет собой наложение сигналов катион-радикала МТГФ и анион-радикала нитроэтилена, возникшего в результате акта:



В пользу такой интерпретации свидетельствует третий спектр, приведенный на том же рисунке. Он получен после воздействия на облученную систему МТГФ — мономер видимого света, как известно, промотирующего акты передачи электронов. В соответствии с этим спектр 3 можно приписать сигналам свободных радикалов МТГФ, образующихся, например, по схеме:



Аналогичные результаты для системы МТГФ — стирол иллюстрируют спектры, представленные на рис. VI-3; спектр 3 характеризующий анион-радикал стирола, является дифференциальным, т. е. полученным вычитанием сигналов спектра 2 (сплошная и пунктирная линии). Как мы увидим далее, протекание радиационной полимеризации по тому или иному механизму в значительной степени зависит от природы реакционной среды. В частности, катионная полимеризация успешно развивается в среде различных галогеналкилов. Это позволяет интерпретировать данные ЭПР, полученные для твердого раствора бутилхлорида в стироле (рис. VI-4), как результат образования катион-радикала стирола при γ -облучении указанной системы. Спектр 1 можно принять за сигнал, отвечающий бутильному радикалу, спектр 2 — за совмещенный сигнал того же

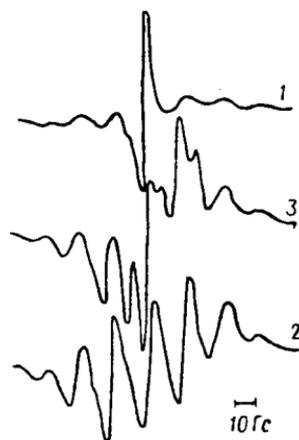


Рис. VI-2. Спектры ЭПР метилтетрагидрофурана в отсутствие (1) и в присутствии (2) нитроэтилена [6] и дифференциальный спектр (3) свободных радикалов МТГФ.

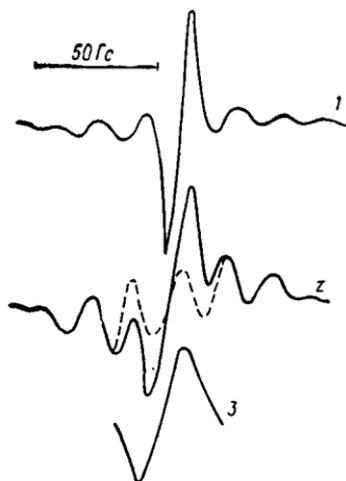


Рис. VI-3. Спектры ЭПР МТГФ в отсутствие (1) и в присутствии (2) стирола и дифференциальный спектр (3) анион-радикала стирола [6].

радикала и катион-радикала стирола. Спектр 3, являющийся дифференциальным, как и на рис. VI-3, характеризует катион-радикал стирола. Возможный путь образования этих активных частиц показывает последовательность актов:

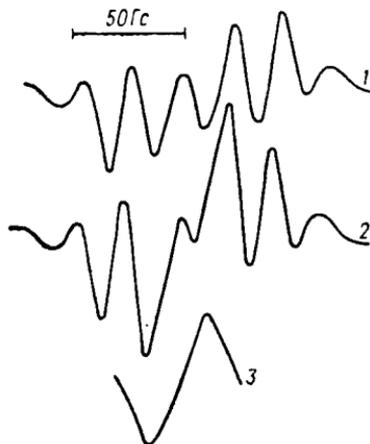


Методы установления механизма радиационной полимеризации

Изложенное в предыдущем разделе отчетливо показывает возможность протекания принципиально различных процессов полимеризации при воздействии на мономер ионизирующего облучения. Весьма важно идентифицировать тот или иной процесс в смысле его принадлежности именно к ионному типу, а не к радикальному; как мы отмечали, чаще всего радиолит благоприятствует радикальной полимеризации. Эта задача решается простейшим образом в случае мономеров, отличающихся исключительной избирательностью по отношению к ионным активным центрам. Таковы упомянутые уже в связи с механизмом радиационного инициирования изобутилен и триоксан. Для них образование макромолекул возможно лишь при катионном инициировании. Уже в случае нитроэтилена, которому свойственна особая склонность к анионной полимеризации, выбор механизма не столь прост, так как этот мономер способен и к радикальной полимеризации.

Заметим далее, что, например, такой факт, как возможность катионной полимеризации изобутилена в определенных условиях радиолита (температура, растворитель), отнюдь не означает, что какой-то другой мономер, также чувствительный к катионным агентам и поставленный в те же условия, должен полимеризоваться

Рис. VI-4. Спектры ЭПР бутилхлорида в отсутствие (1) и в присутствии (2) стирола и дифференциальный спектр (3) катион-радикала стирола [5].



именно по этому механизму. Для мономеров, проявляющих достаточную для образования макромолекул восприимчивость и к катионным и к радикальным активным центрам, существует возможность параллельного протекания реакций роста как того, так и другого рода. Следовательно, в таких случаях какие-либо аналогии не могут служить основанием для выбора механизма полимеризации. С этой точки зрения обнаружение в числе первичных продуктов радиолиза агентов ионной природы не всегда является достаточным доводом в пользу заключения о развитии ионной полимеризации в данной системе. Такие последовательности реакций, как, например, (VI-8)—(VI-10), отражают только стадию инициирования. Сомнения в том, что за ней следует тождественная по типу реакция роста, отпадают лишь в случае мономеров, для которых радикальная полимеризация исключена.

Выбор механизма может быть основан: 1) на кинетических данных, непосредственно характеризующих изучаемую систему; 2) на действии специфических ингибиторов одного из определенных типов полимеризации; 3) на константах сополимеризации. Приведем некоторые из известных по этому поводу фактов, придерживаясь указанной выше последовательности.

1. Типичные зависимости процессов радикальной полимеризации

$$v = f([C]^{0.5}) \quad (\text{VI-11})$$

и многих процессов ионной полимеризации

$$v = f([C]) \quad (\text{VI-12})$$

нередко воспроизводятся в условиях радиационного инициирования. Параметром, отвечающим концентрации инициатора, здесь является интенсивность облучения \dot{D} , называемая также мощностью дозы¹.

¹ Обычно ее измеряют в радах или мегарадах, отнесенных к единице времени. 1 рад отвечает 100 эрг поглощенной энергии на 1 г вещества.

В связи с этим показатель степени n в упрощенном уравнении скорости радиационной полимеризации

$$v = f(\dot{D}^n) \quad (\text{VI-13})$$

может служить некоторым критерием для выбора механизма рассматриваемого процесса. Принимая как характеристику радикальной и ионной полимеризации величину n , равную 0,5 и 1,0 соответственно, следует помнить о возможности отклонений от этих значений даже в пределах одного и того же механизма. Только в условиях, исключающих такие отклонения, процесс радиационной полимеризации, в котором обнаружено промежуточное значение n , т. е. $0,5 < n < 1,0$, можно интерпретировать как пример параллельного протекания радикальной и ионной реакции. Подобные промежуточные значения иногда наблюдаются при радиационном иницировании.

В ранний период исследований в области ионной радиационной полимеризации, которые берут свое начало от работы Девисона по полимеризации изобутилена (1957 г.), считались возможными только отклонения от зависимости, типичной для радикальных процессов [уравнение (VI-11)]. Как известно, нарушение этого закона может, в числе других причин, проявляться при нерастворимости полимера в реакционной среде и при проведении процесса в твердой фазе, т. е. ниже температуры плавления мономера; процессы последнего типа чаще всего проводятся именно при использовании радиационного иницирования¹. Позднее оказалось, что весьма тщательное освобождение мономера от примесей, в частности от следов воды, способно привести к половинному порядку реакции по интенсивности облучения даже в случаях заведомого протекания полимеризации по ионному механизму. Это обстоятельство, которое составило в середине 60-х годов предмет дискуссии, в общем, не является удивительным. Спонтанный мономолекулярный обрыв, часто фиксируемый в обычных процессах ионной полимеризации, есть результат реакции между растущим макроионом и противоионом (см. гл. II, III). В радиационных процессах растущие цепи представляют собою свободные ионы.

Одновременному генерированию эквивалентного числа ионов разного знака («свободный» электрон захватывается молекулами растворителя или мономера и формально может рассматриваться как свободный сольватированный анион) должен сопутствовать бимолекулярный механизм обрыва типа нейтрализации и, следовательно, условие $n = 0,5$. Возможно, однако, опережение такого акта, обусловленное присутствием электронейтральных ингибирующих агентов, к числу которых относится вода. При исключительном обрыве на подобных агентах, представляющем собой мономолекулярную реакцию относительно ионных частиц, величина n в уравнении (VI-13)

¹ Как в том, так и в другом случае решающее значение может приобрести мономолекулярный обрыв растущих цепей вследствие «замораживания» макрорадикалов в твердой фазе. Следствие этого — возрастание величины n вплоть до единицы.

окажется равной единице. Таким образом, порядок ионной радиационной полимеризации по интенсивности облучения может меняться в зависимости от механизма обрыва и с этой точки зрения являться показателем степени чистоты реакционной смеси, как и в случае радикальной полимеризации (некоторые ограничения отмечены на стр. 244). Напомним, что присутствие ингибирующих соединений в радикальных системах также вызывает увеличение порядка по инициатору.

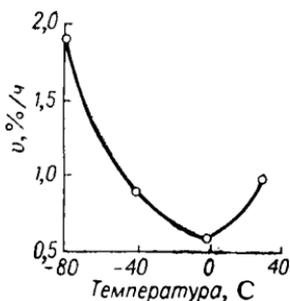
Рассматривая роль агентов обрыва при радиационной полимеризации, следует иметь в виду еще два обстоятельства. Первое из них касается концентрационного предела, при котором действие таких агентов ограничивается преимущественно изменением порядка реакции. Этот предел, конечно зависящий от природы агента и реакционных условий, невысок. Так, концентрация воды $\sim 10^{-2}$ моль/л способна подавить катионную полимеризацию стирола при радиационном иницировании [7]. Понятно поэтому, насколько малая концентрация воды может обеспечить протекание реакции обрыва исключительно за счет взаимодействия с ней растущих цепей и тем самым привести к условию $n = 1$.

Второе обстоятельство состоит в возможности образования агентов обрыва при радиоллизе мономера. Об этом свидетельствуют данные, относящиеся к радиолизу изобутилвинилового эфира, при котором, наряду с другими продуктами, образуются карбонил- и гидроксилсодержащие соединения, оказывающие ингибирующее влияние на процесс полимеризации [7].

Величина n в уравнении (VI-13) является весьма условным показателем механизма радиационной полимеризации. Более определенные заключения позволяет иногда сделать температурный ход скорости радиационной полимеризации. Заметим, что такие процессы протекают с нулевой энергией активации реакции иницирования E_1 . Как известно, при полимеризации с использованием вещественных инициаторов величина E_1 вносит большой вклад в суммарную величину E ; в случае радикальной полимеризации он является определяющим. Если же $E_1 = 0$, то величина E оказывается равной разности $E_2 - E_3/2$ и $E_2 - E_3$ для случаев, отвечающих уравнениям (VI-11) и (VI-12) соответственно; здесь E_2 и E_3 — энергия активации реакций роста и обрыва.

В радикальных процессах величина E_3 сравнительно велика лишь при обрыве по механизму диспропорционирования (до 5 ккал/моль), который существен только при достаточно высокой температуре. Для комнатной и более низкой температуры характерен рекомбинационный обрыв с E_3 не более 1 ккал/моль. При обычной ионной полимеризации величина E_3 может быть весьма высокой (8—10 ккал/моль), что обусловлено спецификой соответствующих актов (см. гл. II, III). Данные об этих величинах для радиационной ионной полимеризации отсутствуют, но можно воспользоваться представлением, что реакции дезактивации ионных центров по обоим упомянутым выше механизмам регулируются только диффузионным фактором и характеризуются энергией активации ~ 3 ккал/моль [8]. Отсюда можно сделать

Рис. VI-5. Зависимость скорости полимеризации стирола от температуры при радиационном иницировании (растворитель хлористый этил) [9].



следующие заключения по поводу суммарных величин E . По-видимому, в радикальных процессах, протекающих с рекомбинационным обрывом, величины E практически совпадают с E_2 , так как в этих условиях E_2 всегда существенно больше, чем E_3 ; порядок обычных для радикальной полимеризации величин E_2 составляет 6—8 ккал/моль. Однако для ионной полимеризации, инициированной радиационным методом, известны случаи близких к нулю и даже отрицательных значений E , что должно быть приписано условию $E_2 < E_3$. Такое явление, свидетельствующее о невысоких значениях E_2 , установлено на примерах полимеризации стирола и его производных. Естественно, что в подобных случаях относительный вклад радикального и ионного процессов зависит от температуры не только из-за изменения устойчивости ионных активных центров при переходе от одной температурной области к другой, но и вследствие существенно различающихся значений величин E_2 , свойственных реакциям роста макрорадикалов и свободных макроионов. Как то, так и другое приводит к увеличению относительного вклада ионного процесса с понижением температуры.

Изменение суммарной скорости полимеризации ν в широком температурном интервале определяется также и уменьшением абсолютного вклада радикального процесса с понижением температуры. Поэтому при полимеризации мономеров, восприимчивых к активным центрам радикального и ионного типов, зависимость ν от T может описываться кривой с минимумом. Это отражает кривая на рис. VI-5, левая ветвь которой отвечает преимущественному протеканию катионной полимеризации стирола, а правая — определяющему вкладу радикального процесса.

Правило $E_2 < E_3$ не является общим для любых процессов радиационной ионной полимеризации. Так, для катионной полимеризации изобутилвинилового эфира, инициированной γ -облучением, установлено значение $E_2 = 6,6$ ккал/моль [7]. Естественно, что в таких случаях величины E менее показательны в смысле возможности использования их в качестве критерия для выбора определенного механизма реакции.

2. Использование специфических ингибиторов, избирательно дезактивирующих только один из типов растущих цепей, часто позволяет получить весьма ценную информацию о механизме процесса, протекающего при радиационном иницировании. Например, вве-

дение в систему бензохинона, эффективного ингибитора радикальной полимеризации, дает возможность оценить относительные вклады различных по механизму процессов, сосуществующих в отсутствие ингибитора. Иллюстрацией этого являются данные по радиационной полимеризации стирола (рис. VI-6), характеризующие суммарный процесс и его катионную составляющую. Расчетная дифференциальная кривая описывает радикальную составляющую. Возможен также и обратный прием, а именно подавление ионной составляющей суммарного процесса радиационной полимеризации введением в систему подходящего ингибирующего агента, инертного по отношению к радикальным активным центрам. Одним из таких ингибиторов является вода. Ее действие на радиационную полимеризацию проявляется в замедлении реакции и в изменении ряда других характеристик процесса.

Весьма интересны результаты исследования МВР полимеров, также подтверждающие сосуществование ионной и радикальной полимеризации стирола при γ -облучении. Это следует из бимодального характера кривых МВР и изменения относительного вклада их составляющих (которые отражают ионный и радикальный процессы) в зависимости от содержания воды в системе (рис. VI-7). Тот же подход дает возможность продемонстрировать зависимость вкладов той и другой реакции с изменением температуры. При постоянной концентрации воды обнаруживается унимодальное распределение при достаточно высокой температуре (30 °C) и бимодальное при переходе в область более низких температур (рис. VI-8); в обоих случаях данные получены методом гель-проникающей хроматографии.

Особенно сильное действие проявляют такие специфические ингибиторы катионной полимеризации, как аммиак и амины. Пример подавления катионной составляющей при радиационной полимеризации стирола в присутствии весьма малых концентраций аммиака приведен на рис. VI-9. Очевидно, что медленная полимеризация, которая продолжает отмечаться за пределами концентрации

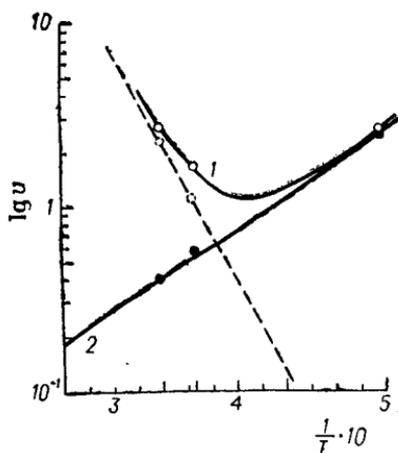


Рис. VI-6. Зависимость скорости радиационной полимеризации стирола от температуры в отсутствие (1) и в присутствии (2) хинона [10].

— — — расчетная кривая, полученная по разности скоростей.

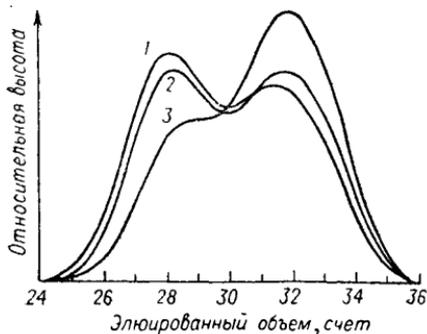


Рис. VI-7. Влияние воды на МВР полистирола, полученного при конверсии менее 4%, температуре -10°C и мощности дозы $0,324$ Мрад/ч [11].
Концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^2$: 1 — 1,0; 2 — 2,5; 3 — 7,5 моль/л.

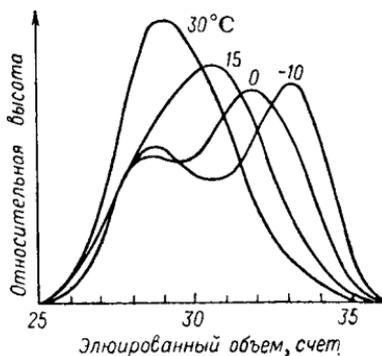


Рис. VI-8. Влияние температуры на МВР полистирола, полученного при концентрации воды $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, конверсии 5% и мощности дозы $0,815$ Мрад/ч [11].

аммиака, выше 10^{-4} моль/л, протекает по радикальному механизму.

3. Изучение процессов радиационной сополимеризации позволяет решить вопрос не только о принадлежности данной реакции к ионному или радикальному типу, но и разграничить в спорных случаях катионный и анионный процессы. Выше была показана принципиальная возможность образования катионных и анионных активных центров, выбор между определяющей ролью которых не вызывает затруднений применительно к мономерам, отличающимся высокой селективностью в интересующем нас отношении. Так, для полимеризации триоксана и изобутилена всегда бесспорен катионный механизм, а для полимеризации акрилонитрила и нитроэтилена помимо радикального только анионный. Иначе обстоит дело со стиролом. В предшествующем изложении мы ограничивались утверждением о катионной природе процессов его полимеризации во всех случаях, которые можно было с достаточным основанием отнести к ионному типу. Вместе с тем, за исключением примера существенного влияния аммиака на скорость полимеризации стирола, аргументы в пользу именно катионного типа этих процессов приведены не были. В частности, эффекты, обусловленные присутствием воды, отнюдь не являются основанием для предпочтительного выбора одного из возможных ионных механизмов полимеризации. Можно руководствоваться чувствительностью процесса к природе реакционной среды. Как и в обычных ионных системах, радиационной анионной полимеризации благоприятствуют электронодонорные растворители (амины, диметилформамид), а катионной — галогеналкилы (хлористый метилен, дихлорэтан и др.). С этой точки зрения интерпретация данных, приведенных на рис. VI-5, оправдана.

Строгие заключения могут быть сделаны на основании изучения сополимеризации определенных пар мономеров. Об этом, например, свидетельствуют кривые состава сополимеров, отвечающие системе

стирол — α -метилстирол (рис. VI-10). Константы сополимеризации, полученные в предельно чистых условиях, приводят к выводу о преимущественно катионном механизме процесса; присутствие воды в концентрации $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л оказывается достаточным для исключения катионной составляющей.

Соответствующие величины, вместе с известными литературными данными, относящимися к обычным процессам сополимеризации (цитировано по [12]) приведены ниже:

Тип иницирования	r_1	r_2
Радиационный		
в безводной среде	$0,25 \pm 0,25$	$8,5 \pm 4$
в присутствии следов воды	$2,2 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$
Радикальный	3,2	0,2
Катионный	$0,54 \pm 0,04$	$3,6 \pm 0,1$
Анионный	$10,5 \pm 0,5$	$0,08 \pm 0,1$

Метод сополимеризации полезен и в тех случаях, когда решению подлежит только вопрос о выборе между радикальным и каким-то одним из ионных процессов. Например, при иницированной γ -лучами сополимеризации акрилонитрила M_1 со стиролом M_2 в диметилформамиде при -78°C получены константы сополимеризации $r_1 = 33$ и $r_2 = 0,005$ [13], т. е. типичные для анионного процесса; при радикальной сополимеризации этих мономеров величины r_1 и r_2 равны 0,03 и 0,33 соответственно.

Примеры, показывающие возможность достаточно четкого, вплоть до полного, разграничения процессов радиационной полимеризации в различных системах по их конкретному механизму, не являются единичными. Мы привели только некоторые из них, так как считали необходимым лишь указать на используемые в настоящее время методы изучения этого сложного вопроса и дать представление об их относительной значимости.

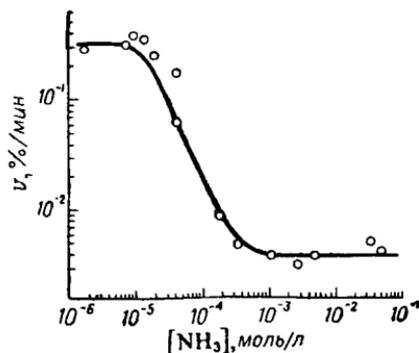


Рис. VI-9. Влияние аммиака на скорость полимеризации стирола при 20°C и мощности дозы 2100 рад/мин [12].

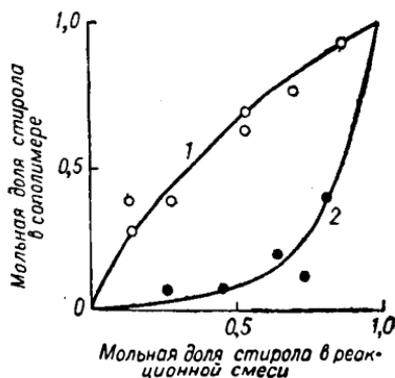


Рис. VI-10. Состав сополимеров стирола с α -метилстиролом, полученных при 0°C и мощности дозы 3800 рад/мин [12]:

1 — осушитель — гидрид кальция (остаточная концентрация воды до 10^{-5} моль/л); 2 — осушитель — сплав натрия с калием.

Кинетические характеристики ионной радиационной полимеризации

С общей для ионной полимеризации точки зрения радиационные процессы интересны как реакции, которые можно считать протекающими под действием макроионов, свободных от противоионов. Как бы мы ни рассматривали образующиеся при радиоллизе противоположно заряженные частицы, для представления об их существовании в виде ионных пар нет оснований. Кулоновское взаимодействие между ними, по-видимому, должно неизбежно приводить к нейтрализации, ответственной за половинный порядок скорости реакции по интенсивности облучения, наблюдаемый в достаточно чистых условиях (см. стр. 234). К таким условиям больше всего применима схема, формально совпадающая с кинетической схемой радикальной полимеризации: мономолекулярное генерирование активных центров, реакция роста, бимолекулярный обрыв. Отличие, также формальное, состоит в том, что из двух начальных центров противоположного знака фактическим иницирующим агентом оказывается один и в данных условиях осуществляется либо катионная, либо анионная полимеризация; радикальные процессы принимать во внимание не будем.

Если все же, по Вильямсу [14], для удобства дальнейшего изложения принять, что в системе сосуществуют активные центры M_n^+ и M_m^- , то для стационарного состояния в таких системах получим:

$$v_1 = k_3[M^+][M^-] \quad (IV-14)$$

Обозначив любой из активных центров противоположного знака через M^\mp , придем к следующему выражению для их концентрации

$$[M^\mp] = (v_1/k_3)^{0,5}$$

Для средней продолжительности жизни активных центров в стационарном состоянии τ действительно уравнение:

$$\tau = [M^\mp]/v_1 = (1/v_1 k_3)^{0,5} \quad (VI-15)$$

Приняв (снова для простоты) k_2 за суммарную константу реакции роста обоих типов активных центров, придем к уравнению скорости роста $v_2 = k_2[M^\mp][M]$, которое можно преобразовать следующим образом:

$$v_2 = k_2[M] \tau v_1 \quad (VI-16)$$

Уравнение (VI-16) может быть непосредственно использовано для определения величины k_2 , если значения τ и v_1 известны.

Величины k_2 , которые в реальных условиях радиационной полимеризации относятся либо к катионным, либо к анионным активным центрам, интересны как характеристики реакции роста на свободных макроионах. С такими величинами мы встречались лишь в некоторых обычных анионных процессах (см. гл. II). Для реакций полимеризации, протекающих под действием катионных инициаторов, безоговорочные величины такого рода пока не получены (см.

стр. 132). Напротив, в области радиационной ионной полимеризации в большей степени изучены катионные процессы. К ним относится большинство примеров, на которых показана возможность получения абсолютных констант скорости реакции роста на свободных макрокатионах.

Для определения величин k_2 , свойственных радиационной ионной полимеризации, применимы различные методы, в том числе метод прерывистого ионизирующего облучения, аналогичный хорошо известному способу прерывистого освещения, который используется в обычных радикальных процессах. Два других оправдавших себя метода основаны на измерении электропроводности облученной системы и на действии специфических ингибиторов ионной полимеризации. Первый из них позволяет найти величину τ , необходимую для расчета k_2 по уравнению (VI-15). Нахождение продолжительности жизни ионов через электропроводность сводится к следующему.

Удельную электропроводность κ для одновалентных заряженных частиц определяют по уравнению:

$$\kappa = e ([M_n^+] U_n^+ + [M_m^-] U_m^-) \quad (\text{VI-17})$$

где U_i^* — подвижность соответствующих частиц; e — заряд электрона.

Константу скорости взаимодействия частиц противоположного знака (т. е., по принятому нами обозначению, константу k_3), по Ланжевну, характеризует выражение:

$$k_3 = \frac{4\pi e}{\epsilon} (U_n^+ + U_m^-) \quad (\text{VI-18})$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Комбинирование уравнений (VI-14) и (VI-18) приводит к выражению:

$$v_1 = (4\pi e/\epsilon) [M^\pm] ([M_n^+] U_n^+ + [M_m^-] U_m^-) \quad (\text{VI-19})$$

Из уравнений (VI-17) и (VI-19) получим

$$v_1 = (4\pi e/\epsilon) [M^\pm] \kappa$$

откуда [см. уравнение (VI-14)]:

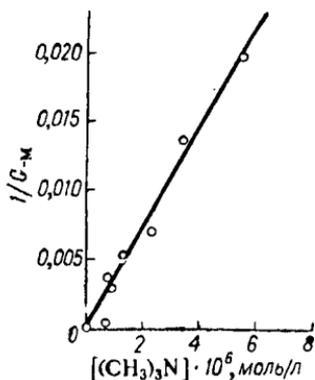
$$\tau = [M^\pm] / v_1 = \frac{\epsilon}{4\pi\kappa}$$

Другая величина, необходимая для расчета k_2 по уравнению (VI-16), а именно скорость радиационного иницирования, может быть выражена через уравнение (VI-20), в котором G_i — радиационный выход ионов (число ионов, образующееся при поглощении 100 эВ):

$$v_1 = \frac{\dot{D}}{G_i \cdot 100} \quad (\text{VI-20})$$

Прямое определение G_i из молекулярного веса полимеров в рассматриваемых процессах невозможно из-за значительной роли актов передачи цепи. Поэтому по аналогии с величинами, известными из данных по радиолитизу углеводов, для радиационной ионной полимеризации принимают $G_i = 0,1$.

Рис. VI-11. Зависимость выхода полимера от концентрации триметиламина в процессе полимеризации α -метилстирола при 30 °С [15].



Принцип использования замедляющего действия эффективных ингибиторов Z ионной полимеризации основан на линейной зависимости между концентрацией Z и величиной, обратной радиационному выходу полимера, $1/G_{-M}$. Соблюдение такой зависимости уже в области чрезвычайно низких концентраций ингибитора (рис. VI-11) позволяет принять, что реакция обрыва протекает целиком за счет взаимодействия ионных активных центров с агентом Z . Это формулирует следующее уравнение:

$$1/G_{-M} = k_3 [Z] / G i k_2 [M] \quad (\text{VI-21})$$

Константу k_3 рассчитывают на основе допущения, что она контролируется законами диффузии и ион-дипольного взаимодействия. В частности, для процесса, иллюстрацией которого является рис. VI-11, эта величина найдена равной $8,4 \cdot 10^9$ л/(моль·с) при 30 °С [15].

Такой метод применим и для нахождения величин k_2 в процессах анионной радиационной полимеризации, что показано на примере питроэтилена. В этом случае в качестве агента Z был использован бромистый водород, выполняющий по отношению к анионным активным центрам функцию ингибитора как донор протона.

Расчитанные с помощью описанных выше способов константы скорости реакции роста приведены в табл. VI-1. В их достаточной корректности убеждает вполне удовлетворительная сходимость результатов, полученных различными методами.

ТАБЛИЦА VI-1

Константы скорости реакции роста на свободных ионах

Мономер	Температура, °С	Метод определения	k_2 , л/(моль·с)	Литература
Стирол	15	По электропроводности	$3,5 \cdot 10^6$	14
α -Метилстирол	0	То же	$4 \cdot 10^6$	14
	30	Ингибирование	$3 \cdot 10^6$	15
Изобутилен	0	По электропроводности	$1,5 \cdot 10^8$	16
Изобутилвиниловый эфир	30	То же	$3 \cdot 10^5$	14
	42,5	Прерывистое облучение	$1,1 \cdot 10^6$	17
Нитроэтилен	10	Ингибирование	$4 \cdot 10^7$	18

Подчеркнем, что метод, основанный на действии специфических ингибиторов, является однозначной характеристикой для выбора одного из возможных ионных механизмов. С этой точки зрения отличное совпадение в случае α -метилстирола констант, установленных с помощью различных методов, не оставляет сомнений по поводу катионного механизма полимеризации как основного, если не единственного, процесса в условиях проведения эксперимента. Если исходить из известных данных по константам скорости роста при свободноанионной полимеризации α -метилстирола (см. гл. II), то вклад анионной полимеризации в суммарный процесс при радиационном иницировании окажется очень небольшим. Вернемся теперь к вопросу о порядке реакций радиационной ионной полимеризации по интенсивности облучения. При обсуждении возможных предельных случаев отмечалось (см. стр. 234), что конечный результат зависит от степени чистоты исходной системы, а также от характера образующихся побочных продуктов радиолиза, способных в определенных случаях выполнять функцию ингибитора. Достаточная концентрация агента обрыва [которая по абсолютному значению может быть весьма малой (см. рис. VI-9 и VI-11)] способна полностью исключить бимолекулярный обрыв заряженных частиц и обеспечить условие $n = 1$. Один из таких случаев — полимеризация α -метилстирола в присутствии триэтиламина, для которой величина n найдена равной 0,97 [15]. При концентрации агентов Z, недостаточной для подавления бимолекулярного обрыва, возможны сопоставимые вклады дезактивации обоих типов, что отражает уравнение:

$$v = k_2 [M] \frac{v_1}{(v_1 k_3)^{0,5} + k_{3Z} [Z]} \quad (\text{VI-22})$$

где k_{3Z} — константа обрыва на агенте Z.

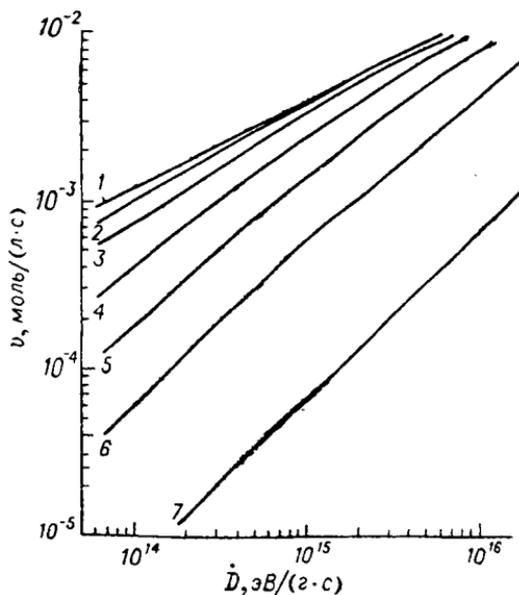


Рис. VI-12. Влияние агента обрыва на расчетную зависимость скорости полимеризации стирола от интенсивности облучения [14].
 Концентрация агента обрыва: 1 — 0; 2 — 10^{-10} ; 3 — $3 \cdot 10^{-10}$; 4 — 10^{-9} ; 5 — $3 \cdot 10^{-9}$; 6 — 10^{-8} ; 7 — 10^{-7} моль/л.

ТАБЛИЦА VI-2

Порядки реакции n радиационной ионной полимеризации в отсутствие растворителя по интенсивности облучения

Мономер	Температура, °C	n	Литература	Мономер	Температура, °C	n	Литература
Стирол	0	0,62	14	Изобутилен	0	0,55	16
	25	0,5	19	Изобутилвиниловый эфир	30	0,63	14
	40	0,55	19		42,5	0,50	17
	50	0,72	19	Нитроэтилен	10	0,5	18
α -Метилстирол	0	0,48	14				

Исходя из уравнений (VI-20) и (VI-22) можно оценить, насколько чувствительна величина n к концентрации Z . Такие расчеты выполнили Вильямс, Хаяси и др. [16], на примере стирола при использовании следующих значений, входящих в эти уравнения параметров [все константы в л/(моль·с)]: $k_2 = 5 \cdot 10^8$, $k_3 = 2 \cdot 10^{11}$, $k_{32} = 10^{10}$; $G_i = 0,1$.

Полученные этим путем расчетные кривые зависимости скорости полимеризации от интенсивности облучения приведены на рис. VI-12. Как из них следует, уже при концентрации $Z \approx 10^{-9}$ моль/л отклонение величины n от 0,5 становится значительным. Неудивительно поэтому, что подобные отклонения наблюдаются иногда и в системах, которые подвергались тщательному освобождению от примесей.

Приходится, однако, констатировать, что не все известные экспериментальные факты укладываются в изложенные выше представления. Как показано в последнее время на примере стирола, порядок реакции по интенсивности облучения в системе, подготовленной весьма тщательным образом, может зависеть от температуры проведения процесса. Установление причин, обуславливающих этот факт, затрудняется отсутствием параллельного изменения величины n с температурой. Из данных работы Поттера и Метца [19] следует, что значения n , относящиеся к 25 и 40 °C, достаточно близки друг к другу (они лежат в области 0,5—0,55). Выход за пределы этого интервала в любую сторону приводит к увеличению порядка реакции.

Примеры величин n , установленных в различных процессах радиационной ионной полимеризации, приведены в табл. VI-2.

Отметим, что сопоставление молекулярных весов полимеров стирола, полученных в условиях обычной низкотемпературной катионной полимеризации (−78 °C, инициаторы BF_3 и галогениды алюминия), с данными для полимеров, образующихся при радиационной полимеризации при той же температуре, свидетельствуют о меньшем значении реакций ограничения роста цепей во втором случае [20]. Это можно приписать естественному отсутствию спонтанного обрыва у свободных макрокатионов; такой обрыв характерен для ионных пар.

Краткие сведения о радиационной полимеризации, приведенные в настоящей главе, отчетливо показывают, что результаты изучения

этих процессов весьма полезны для общей характеристики реакций образования макромолекул в ионных системах. Особенно ценными в этом смысле являются константы скорости реакции роста, по-видимому, принадлежащие к числу наиболее достоверных величин, относящихся к свободным ионам.

Ряд положительных моментов отличает радиационную полимеризацию как способ получения полимеров. Важнейшие из них: универсальность в отношении широты температурного интервала вне зависимости от фазового состояния системы и получение полимеров, свободных от включений, обусловленных присутствием неиспользованного инициатора или его фрагментов.

Литература

1. Mitsui H., Machi S., Hagiwara M., Kagiya T. J. *Polymer Sci.*, 1967, A-1, v. 5, p. 1073—1082.
2. Mitsui H., Hosoi F., Kagiya T. J. *Polymer Sci.*, 1970, A-1, v. 8, p. 451.
3. Пжешецкий С. Я., Тальрозе В. Л., Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., 1962, с. 5.
4. Volpi Trans. *Faraday Soc.*, 1967, v. 63, p. 926.
5. Hayashi K. *Kinetics and Mechanism of Polyreactions. Int. Symposium on Macromol. Chem. Plenary and main lectures. Budapest, Akadémiai Kiadó*, 1971, p. 509.
6. Yamaoka H., Obama I., Hayashi K., Okamura S. J. *Polymer Sci.*, 1970, A-1, v. 8, p. 495—505.
7. Bonin M., Calvert M., Miller W., Williams F. *Polymer Letters*, 1964, v. 2, p. 143—149.
8. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964. 603 с.
9. Шейнкер А. П., Яковлева М. К., Кристальный Э. В., Абкин А. Д. *ДАН СССР*, 1959, т. 124, с. 632.
10. Charigo A., Stannet V. J. *Phys. Chim.*, 1959, v. 56, p. 380.
11. Huang Y., Westlake J. J. *Polymer Sci.*, 1970, A-1, v. 8, p. 49.
12. Ueno K., Hayashi K., Okamura S. *Polymer*, 1966, v. 7, p. 431.
13. Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Межирова Л. П., *ЖФХ*, 1959, т. 33, с. 2636.
14. Williams F., Hayashi K., Ueno K. et al. *Trans Faraday Soc.*, 1967, v. 63, p. 1501.
15. Hubmann E., Taylor R., Williams F. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 88.
16. Taylor R., Williams F. J. *Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 3728—3732.
17. Hayashi K., Ueno K., Okamura S. J. *Macromol. Sci.*, 1968, v. A2, p. 209.
18. Yamaoka H., Williams F., Hayashi K. *Trans. Faraday Soc.*, 1967, v. 63, p. 376.
19. Potter R., Metz D. J. *Polymer Sci.*, 1971, A-1, v. 9, p. 441—463.
20. Kennedy J., Shinkawa A., Williams F. J. *Polymer Sci.*, 1971, A-1, v. 9, p. 1551—1561.

Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Герасимов Г. Н. В кн.: *Радиационная химия полимеров*. М., «Наука», 1973, с. 7.

Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. *Физика и химия макромолекул*. М.—Л., «Наука», 1965, гл. VII.

Иванов В. С. *Радиационная полимеризация*. Л., «Химия», 1967. 232 с.

Практическое использование ионной полимеризации

Практическое использование ионной полимеризации требует решения следующих вопросов, являющихся общими для любых промышленных процессов синтеза полимеров:

1. Определение оптимальных в технико-экономическом отношении условий подготовки исходных реагентов.
2. Выбор и реализация способов отвода тепла полимеризации.
3. Выбор среды для проведения реакции с учетом фазового состояния реакционной смеси.
4. Определение исходных параметров процесса и способов управления ими в ходе реакции, обеспечивающих необходимые технические показатели (среднюю скорость процесса, свойства целевого продукта).

Если для большинства процессов радикальной полимеризации эти вопросы решаются относительно просто, то для ионных они разработаны в гораздо меньшей степени. Это обусловлено высокой чувствительностью ионных инициаторов и растущих цепей к различным микропримесям, что вызывает необходимость особенно тщательной очистки компонентов системы. В зависимости от способа организации процесса, который может быть периодическим или непрерывным, влияние примесей несколько различается. При однократной загрузке мономера и растворителя влияние посторонних веществ, как правило, отражается только на начальном периоде реакции, после которого достигается устойчивое состояние. При соблюдении определенных кинетических условий это состояние может быть определено как стационарное.

Для непрерывных процессов полимеризации применяются следующие типы реакционных устройств: а) аппараты вытеснения, или трубчатые реакторы (рис. VII-1); б) аппараты смешения (рис. VII-2); в) каскады аппаратов смешения с общим или распределенным вводом исходных реагентов (рис. VII-3); г) рециркуляционные аппараты (рис. VII-4).

В первом приближении можно считать, что для непрерывного процесса в трубчатом реакторе вытеснения действуют те же закономерности, что и в периодическом реакторе смешения. В этом случае вместо рассмотрения вариаций времени в заданном реакционном объеме исследуют время пребывания элемента потока при его перемещении в реакторе с учетом профиля скоростей движения потока.

Наиболее распространенный тип аппаратов для непрерывного процесса — аппараты смешения. Простейшая модель такого аппарата отвечает принципу идеального смешения, который можно сформулировать в виде двух условий. Первое из них — постоянство концентраций всех компонентов реакции во времени во всем реакционном объеме, второе — равенство средней продолжительности пребывания реакционной смеси в аппарате отношению V/Q , где V — емкость реактора и Q — объемная скорость перемещения реакционной смеси. В действительности при смешении создается некоторый градиент концентрации активных центров (и, возможно, примесей) вдоль оси перемещения потока, следствием чего может оказаться существенная неоднородность продукта (в частности, МВР полимера).

В реакторах с рециркуляцией непрореагировавшего мономера или его части можно достичь несколько большей однородности полимеров. Тем не менее в ионных системах роль примесей остается значительной и при использовании таких реакторов.

Весьма ответственной является стадия приготовления растворов инициатора, которая должна проводиться в строго контролируемых условиях, что имеет особенно важное значение при синтезе полимеров заданной структуры.

Поскольку реакции ионной полимеризации протекают при пониженной температуре, необходимо обеспечивать эффективный отвод тепла.

Синтез полибутадиена

Одним из первых промышленных процессов анионной полимеризации был синтез полибутадиена под действием металлического натрия в жидкой фазе (Лебедев, 1932 г.). Позднее был разработан газофазный метод с использованием пасты щелочного металла (дисперсии в парафине, содержащей ~10 вес.% металла). Принципиальная схема процесса приведена на рис. VII-5. Обычная температура полимеризации 50—70 °С, давление бутадиена 1 кгс/см². По этой же схеме в системе металлический литий — изопрен может быть получен синтетический аналог натурального каучука — 1,4-*цис*-полиизопрен [1].

Синтез полиизобутилена и бутилкаучука

Важнейшими практическими приложениями катионной полимеризации являются синтезы полиизобутилена и бутилкаучука [1].

Специфика катионной полимеризации связана с чрезвычайно высокими, почти взрывными скоростями реакций, что требует особых приемов отвода тепла. Наряду с этим синтез продуктов с достаточно высоким молекулярным весом обуславливает необходимость проведения процесса в области температур существенно ниже 0 °С. Эти условия определяют характер фазового состояния системы,

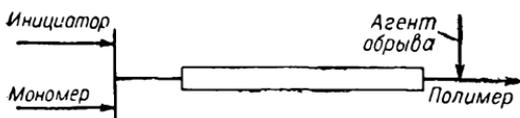


Рис. VII-1. Схема получения полимера по методу вытеснения.

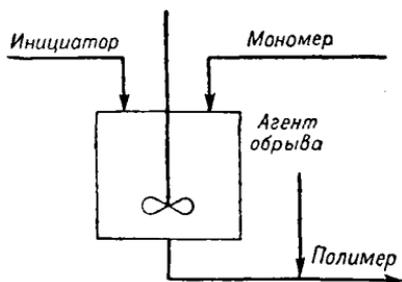


Рис. VII-2. Схема получения полимера по методу смешения.

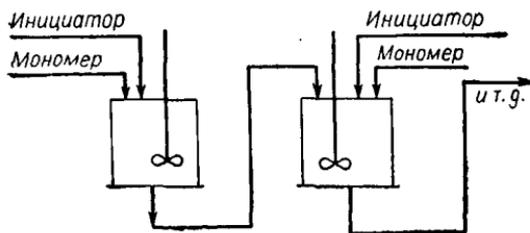


Рис. VII-3. Схема каскада аппаратов смешения с общим или распределенным вводом исходных реагентов.

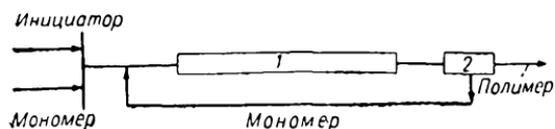


Рис. VII-4. Схема получения полимера по методу вытеснения с рециркуляцией мономера:

1 — реактор; 2 — испаритель.

а именно, переход от раствора мономера к суспензии полимера. Исключение составляют процессы, в которых целевыми продуктами являются полимеры со сравнительно невысоким молекулярным весом; такие процессы также имеют практическое значение.

Полиизобутилен получают в промышленности двумя способами: полимеризацией под действием комплексов фтористого бора в среде жидкого этилена и под действием хлористого алюминия в хлористом этиле или метиле. В первом случае тепло отводится за счет испарения этилена (т. кип. -104°C), что позволяет легко поддерживать низкую температуру в течение всего процесса и получать полимер с молекулярным весом порядка 10^5 — 10^6 . В связи с почти мгновенным протеканием реакции и интенсивным тепловыделением существенное значение имеет выбор отношения этилен/изобутилен. Обычно интервал отношений составляет 1—4, причем примерно половина этилена вводится вместе с мономером, а остальная часть — с инициатором. Выход полимера 60—90%. При недостатке растворителя происходит испарение мономера, что отрицательно отражается на выходе полимера и его молекулярном весе.

Процесс проводится по непрерывному способу, схема которого показана на рис. VII-6. Основные стадии процесса: подготовка сжиженных изобутилена и этилена, их смешение, приготовление раствора инициатора (в качестве сокатализаторов используют низшие спирты и органические кислоты). Смешение потоков растворов мономера и инициатора проводят на ленте движущегося транспортера, помещенного в герметизированный металлический кожух цилиндрической формы. Скорость движения транспортера может регулироваться. За очень короткое время (10—40 с) на ленте образуется слой полимера толщиной 2—3 см. На выходе из кожуха на ленту подается агент обрыва (раствор бис-3-*трет*-бутил-6-оксифенилмоносульфида в изобутиловом спирте). Далее полимер снимают с ленты специальным ножом и подвергают гомогенизации на шнеке с одновременной дегазацией при повышенной температуре и затем охлаждают. Этилен и изобутилен, отгоняющиеся в ходе процесса, подвергают очистке, компримируют и возвращают в цикл.

Схема процесса по второму способу (в среде хлористого этила) совпадает со схемой получения бутилкаучука, т. е. сополимера изобутилена с изопреном (рис. VII-7). Отличие этой схемы от предшествующей состоит в том, что в ней используется реактор циркуляционного типа с интенсивным перемешиванием. В качестве инициатора применяют AlCl_3 в CH_2Cl_2 в количестве 0,02—0,03 вес. % от мономера. Общее время пребывания смеси в реакторе составляет 1—2 ч, конверсия достигает 70%. Реактор охлаждают жидким этиленом, температура реакции примерно -100°C . Полимер выделяют водной дегазацией при 70 — 75°C .

¹ Полимер, синтезируемый по этому способу, в технике называют оппанолом.

Использование систем на основе переходных металлов

По сравнению с катионными и анионными реакциями полимеризации процессы в системах с участием переходных металлов нашли большее практическое применение.

В настоящее время действуют крупнотоннажные производства полиэтилена, полипропилена, полибутадиена, полиизопрена. В полупромышленном масштабе освоено производство поли- α -бутилена, 4-метилпентена-1 [2]. Эти процессы можно классифицировать по признаку фазового состояния, в котором находятся мономер и полимер, на газофазные, жидкофазные в растворе и в суспензии. Главной проблемой и в этих процессах является способ отвода тепла. Обычно в промышленных процессах отвод тепла полимеризации производится с помощью выносных теплообменников или путем испарения с последующей конденсацией части мономера и (или) растворителя.

Наибольшее распространение для этих процессов получил метод полимеризации в суспензии. При синтезе полиэтилена, полипропилена в качестве реакционной среды используют алифатические углеводороды (бензин и т. п.). Образующийся полимер суспендирован в растворителе. Каталитические системы для таких процессов могут представлять собой либо суспензию, либо раствор. Смешение компонентов катализатора проводится или предварительно в специальном аппарате, или непосредственно в реакторе. Температура полимеризации поддерживается обычно ниже температуры растворения полимера ($<110^\circ\text{C}$). Схема процесса представлена на рис. VII-8. Реактор с перемешиванием непрерывного или периодического действия — узел полимеризации — составляет относительно небольшую часть установки, которая включает узел приготовления катализатора, систему очистки и рециркуляции мономера и растворителя, узлы дезактивации и удаления катализатора, отделения полимера от растворителя, сушки и компаундирования.

Для уменьшения числа вспомогательных операций и их упрощения в этом процессе стремятся повышать активность иницилирующих систем [3], использовать растворимые комплексы [4], разрабатывать процессы без растворителя [5] в среде жидкого мономера (пропилен) или в газовой фазе (этилен). Такие приемы позволяют исключить операции удаления остатков инициатора и отделения растворителя.

В качестве примера приведем основные технологические параметры суспензионной полимеризации пропилена [5]. Компонентами иницилирующей системы служат TiCl_3 и R_3Al при $\text{Al} : \text{Ti} \geq 2$. Температура реакции $50-80^\circ\text{C}$, давление $4-6$ кгс/см². Время пребывания реакционной смеси в реакторе непрерывного смешения — несколько часов, в зависимости от конкретных условий. Конверсия (содержание твердой фазы в разбавителе) достигает $20-30\%$ при общей концентрации катализатора $0,5$ г/л. Выход полимера $300-800$ г на 1 г. катализатора. Молекулярный вес полимера регулируют введением агента передачи цепи — водорода. Целевой продукт —

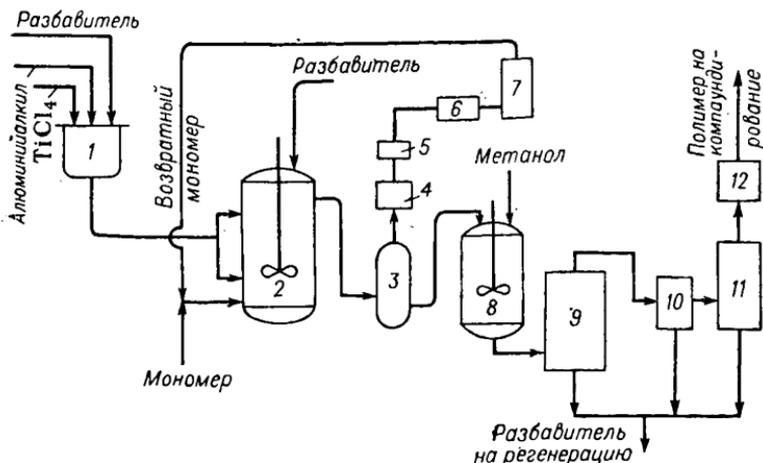


Рис. VII-8. Схема суспензионной полимеризации:

1 — узел приготовления катализатора; 2 — реактор-полимеризатор; 3 — газоотделитель; 4 — фильтр; 5, 7 — промежуточная емкость; 6 — компрессор; 8 — дезактиватор катализатора; 9 — сгуститель суспензии и промыватель; 10 — центрифуга; 11 — сушилка; 12 — циклон.

изотактический полипропилен получают путем отделения полимера от растворителя, вместе с которым удаляются избыток алкилалюминия и растворимый атактический полимер. Растворитель после дистилляции и сушки возвращают в цикл. Выделенный полимер обрабатывают метанолом для удаления остатков катализатора и после центрифугирования, промывки водой и сушки направляют на компаундирование (введение антиоксидантов и т. п.) и переработку.

Синтез полиформальдегида

Этот полимер получают либо путем полимеризации формальдегида, для чего обычно используют анионные инициаторы (амины, фосфины, соли органических кислот и др.), либо путем катионной полимеризации триоксана [6].

Основная сложность в первом из этих способов состоит в необходимости чрезвычайно тщательной очистки формальдегида. Для работы требуется мономер со степенью чистоты более 99,95% при содержании воды менее 0,002%. Чаще всего применяют вариант полимеризации в системе газообразный мономер — раствор инициатора в температурном интервале 20—50 °С. Для повышения термостабильности полимера его модифицируют, вводя концевые группы (обычно ацетатные) в полимерные цепи. Для этой операции используют уксусный ангидрид при температуре его кипения (139 °С).

При синтезе по второму способу (катионная полимеризация триоксана) операции по очистке мономера существенно упрощаются. Одна из причин этого — значительно меньшая гигроскопичность триоксана по сравнению с формальдегидом. Стабилизация поли-

мера в этом случае обычно достигается путем сополимеризации триоксана с такими мономерами, которые приводят к образованию достаточно устойчивых концевых групп на полимерных цепях. К числу пригодных для этой цели мономеров относятся диоксолан, 1,3-диоксан, эпихлоргидрин.

Принципиальная схема синтеза сополимера триоксана с диоксоланом приведена на рис. VII-9.

Синтез поликапролактама

В промышленных условиях этот синтез проводят путем полимеризации ϵ -капролактама в растворе или расплаве (при 160—220 °С) под действием щелочных агентов [7]. Наиболее часто применяемым инициатором является натриевая соль ϵ -капролактама в сочетании с ациламидами. В этом случае время превращения мономера с выходом до 98% составляет 1—1,5 ч. Схема соответствующего периодического процесса приведена на рис. VII-10.

Первая стадия процесса состоит в осушке расплава мономера в токе инертного газа при пониженном давлении. Далее под действием металлического натрия при 95—100 °С получают соль мономера и подготавливают раствор ϵ -ацетилкапролактама в мономере. Нагретые до 135—140 °С растворы указанных агентов переводят в быстродействующий смеситель, из которого реакционная смесь заливается в форму для полимеризации, установленную в термостатирующей камере. После завершения реакции охлажденную форму разбирают и получают готовое изделие.

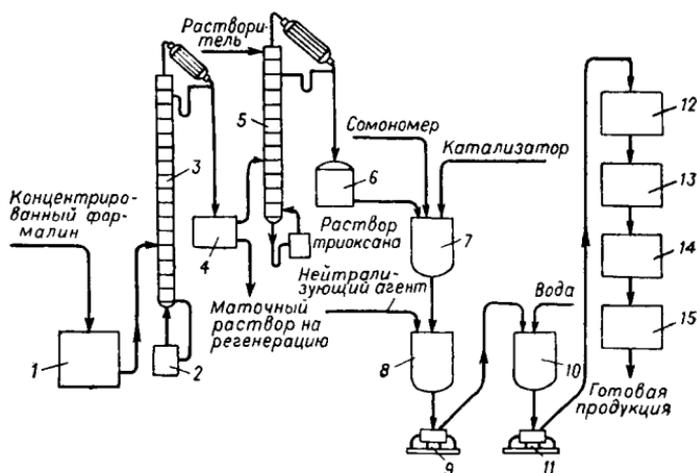


Рис. VII-9. Схема синтеза сополимера триоксана с диоксоланом:

1 — емкость для концентрированного формалина; 2 — реактор для синтеза триоксана; 3, 5 — ректификационная колонна; 4 — кристаллизатор; 6 — приемник раствора триоксана; 7 — реактор; 8 — емкость для нейтрализации; 9, 11 — центрифуга; 10 — автоклав для термообработки сополимера; 12 — сушилка; 13 — промежуточная емкость; 14 — экструдер; 15 — гранулятор.

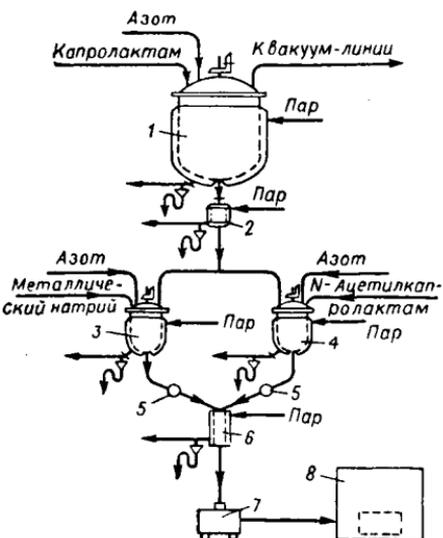


Рис. VII-10. Схема синтеза поликапролактама:

1 — реактор-осушитель; 2 — обогреваемый
 3, 4 — реактор; 5 — дозаторы;
 6 — смеситель; 7 — форма; 8 — термостатирующая камера.

Другой способ получения поликапролактама — гидролитическая полимеризация, протекающая под действием воды, солей, кислот и других соединений, вызывающих гидролиз лактамного цикла. Процесс проводят по периодической (в автоклавах) или непрерывной (в колонных аппаратах при атмосферном давлении) схеме. Полимеризация по периодической схеме осуществляется при 240—270 °С и 15—25 кгс/см² в присутствии 0,5—4% воды и 0,08—0,6% регулятора молекулярного веса. Время реакции 8—12 ч. После завершения процесса полимер выдвигают из автоклава в виде ленты в ванну с водой, а затем дробят. В этих условиях содержание в полимере низкомолекулярной водорастворимой фракции достигает 9—11%; ее удаляют экстракцией горячей водой, после чего полимер сушат под вакуумом.

По непрерывной схеме производства капролактam подают в верхнюю часть колонного аппарата (высота колонны 5—7 м), куда одновременно вводят катализатор — гексаметиленадипамид (соль АГ). Температура реакции 250—270 °С. Дальнейшие операции аналогичны операциям при периодическом процессе.

Литература

1. Литвин О. Б. Основы химии и технологии синтетических каучуков. М., «Химия», 1972. 525 с.; Кирпичников П. А. и др. Химия и технология СК. Л., «Химия», 1970. 520 с.
2. Кристаллические полиолефины. Ред. Р. Рафф, А. Дак. М., «Химия», 1970, 360 с.
3. Eur. Chimie, 1969, v. 8, p. 121.
4. Пат. США 2924591, 1960.
5. Frank H. Polypropylen N. Y., 1969. 310 p.
6. Ениколопан Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968. 279 с.
7. Флойд Х. Полиамиды. М., «Химия», 1966; Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Ч. II. М., «Химия», 1967.

Оглавление

Предисловие	3
Введение	4
Глава I	
Общая характеристика процессов ионной полимеризации	
Основные отличия ионной полимеризации от радикальной	7
Гетерополярные соединения в неводных растворах	10
Электронная структура активных центров ионной полимеризации	16
Кинетика ионной полимеризации	23
Молекулярно-весовое распределение полимеров, образующихся в ионных системах	31
Рост цепи на одном типе активных центров	33
Рост цепи на двух (или более) типах активных центров	38
Методы экспериментального изучения ионной полимеризации	41
Литература	43
Глава II	
Анионная полимеризация ненасыщенных мономеров	
Основные типы анионных инициаторов и принципы их действия	45
Полимеризация ненасыщенных неполярных мономеров	48
Полимеризация в неполярных средах	48
Полимеризация в неполярных средах в присутствии каталитических количеств полярных агентов	54
Полимеризация в полярных средах	60
Молекулярные веса и молекулярно-весовые распределения полимеров	67
Стереорегулирование при полимеризации неполярных мономеров	70
Полимеризация ненасыщенных полярных мономеров	75
Побочные реакции в системах полярный мономер — металл-алкил	76
Полимеризация акриловых и метакриловых мономеров	79
Полимеризация мономеров со смешанной функцией	87
Анионная сополимеризация	92
Сополимеризация и проблема реакционной способности	92
Синтез сополимеров в системах M_1-M_2	95
Синтез сополимеров в системах $P_1^*-M_2$	96
Литература	98
Глава III	
Катионная полимеризация ненасыщенных мономеров	
Типы катионных инициаторов и механизм их действия	103
Механизм и кинетика полимеризации неполярных мономеров	108
Полимеризация изобутилена	110
Полимеризация стирола	114

Структурные характеристики неполярных полимеров, образующихся в катионных системах	119
Полимеризация ненасыщенных простых эфиров	122
Строение и реакционная способность мономеров	123
Механизм полимеризации	126
Стереорегулирование	129
Константы роста в процессах катионной полимеризации	132
Сополимеризация	136
Литература	139

Глава IV

Полимеризация с образованием гетероцепных полимеров

Ациклические карбоцилсодержащие мономеры	141
Гетероциклические мономеры	148
Анионные системы	152
Катионные системы	159
Системы на основе алкоксипроизводных алюминия и цинка	171
Полимеризация <i>N</i> -карбоксиянгидридов α -аминокислот	176
Полимеризация полифункциональных гетероциклов	180
Сополимеризация	182
Литература	185

Глава V

Процессы полимеризации, инициированные системами на основе переходных металлов

Реакции образования и принципы действия каталитических комплексов	189
Процессы, инициированные гомогенными системами	200
Процессы, инициированные гетерогенными системами	206
Кинетика полимеризации	206
Стереорегулирование	214
Сополимеризация	217
Полимеризация под действием π -аллильных комплексов переходных металлов	218
Полимеризация полярных мономеров	223
Литература	224

Глава VI

Радиационная ионная полимеризация

Генерирование начальных активных центров при радиолизе	227
Методы установления механизма радиационной полимеризации	232
Кинетические характеристики ионной радиационной полимеризации	240
Литература	245

Глава VII

Практическое использование ионной полимеризации

Синтез полибутадиена	247
Синтез полиизобутилена и бутилкаучука	247
Использование систем на основе переходных металлов	251
Синтез полиформальдегида	252
Синтез поликапролактама	253
Литература	254

Борис Львович Ерусалимский,
Самуил Геселевич Любецкий

Процессы ионной полимеризации

Редакторы *А. Е. Пинчук, Э. Э. Ярцева*

Техн. редактор *З. Е. Маркова*

Переплет художника *В. В. Носова*

Корректор *Б. Н. Тамаркина*

Сдано в набор 21/VI 1974 г.

Подписано к печати 6/XI 1974 г.

М-09909. Формат бумаги 60 × 90^{1/16}.

Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 16.

Уч.-изд. л. 18. Тираж 3000 экз.

Заказ 1144. Изд. № 260. Цена 1 р. 92 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 196006, г. Ленинград Московский пр., 91.