

## УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ \*

*M. Шварц*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1498
II. Инициирование полимеризации . . . . .	1499
III. Реакции роста . . . . .	1505
IV. Реакции обрыва . . . . .	1515

## I. ВВЕДЕНИЕ

Мне предложили изложить наши работы по анионной полимеризации и высказать свои соображения относительно химии «живущих» полимеров. Однако в процессе написания статьи я решил расширить круг рассматриваемых вопросов и дать также обзор тех областей современной химии полимеров, которые не только кажутся наиболее интересными, но имеют также наибольшее значение для развития дальнейших исследований. Выбор этих вопросов весьма субъективен и обусловлен моими интересами и областью исследований, которые проводятся в наших лабораториях. Более того, я без колебания решил обсудить проблемы, которые находятся в стадии разработки и идеи, подлежащие проверке. Таким образом, эта статья не является ортодоксальным обзором, основанным на надежно установленных фактах, в ней делается попытка изложить также взгляды, еще не получившие отражения в печати.

За последние несколько лет открыты некоторые явления, совершенно новые для химии полимеров. Хотя их изучением занято большое число ученых, лишь малая доля полученных данных опубликована. Кроме того, как это часто происходит на ранних стадиях развития новой области, значительная часть полученного экспериментального материала ошибочна и скорее запутывает, чем разъясняет определенные вопросы, возникающие при этих исследованиях. Поэтому мне хотелось бы обсудить некоторые явления, которые могут иметь значение в этой области и привлечь внимание к положениям, которые помогли бы разобраться в хаосе противоречивых фактов. Когда это будет возможно, я постараюсь иллюстрировать свои соображения экспериментальными данными, но часто я буду вынужден высказать их в виде предположений без обоснования.

Определенные частицы, полученные из мономеров, способны к дальнейшей реакции присоединения мономеров и, таким образом, продолжают рост в процессе полимеризации. Это их свойство обязано присутствию некоторых реакционноспособных группировок, сосредоточенных на одном или на обоих концах растущих полимерных цепей. Обычно, в зависимости от того, являются ли реакционноспособные группировки радикалами, положительными или отрицательными ионами или же координационными комплексами, различают радикальную,

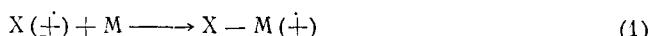
\* Advances in Chemical Physics, vol. 2, J. Prigogine, edit. Interscience Publ., 1959, стр. 147—186. Перевод С. Н. Каменской под ред. А. И. Шатенштейна.

ионную или координационную полимеризацию. Такая классификация полезна, но не охватывает полностью все существующие случаи. Могут быть найдены многие случаи, когда однозначное отнесение полимеризационных процессов к одному из названных классов не представляется возможным.

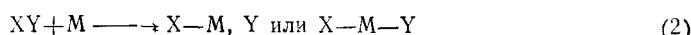
В целом процесс полимеризации слагается из трех основных стадий: инициирования, роста и обрыва. Далее в такой последовательности и будут рассмотрены современные представления о каждой из этих трех стадий.

## II. ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Классификацию процессов инициирования можно применить также к инициаторам\*: мы различаем инициаторы, являющиеся радикалами, положительными и отрицательными ионами или координационными комплексами. Инициатором может быть либо независимая частица, находящаяся в растворе, либо часть молекулы, которая переходит к мономеру в процессе инициирования. Примером вещества, относящегося к первой группе, служит свободный радикал, перемещающийся независимо в растворе или неассоциированный ион как  $\text{NH}_2^-$ , или  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ , тогда как протон, который переходит от кислоты к мономеру, реагирующему как основание, является примером инициатора второй группы. В каждом случае стадия инициирования может быть выражена символически или уравнением (1)



или уравнением (2).



где X или XY обозначают инициатор, а M — мономер \*\*.

Все эти процессы инициирования имеют общие черты: в каждом из них образуется устойчивая связь X—M на одном конце бифункциональной мономерной единицы, а реакционный центр возникает на другом конце. Следовательно, поскольку при последующем присоединении молекулы мономера получается полимер, растущий только с одного конца, другой конец блокирован связью X—M.

Другое положение имеет место при инициировании, происходящем в результате перехода электрона к мономеру. Такая реакция инициирования недавно обсуждалась<sup>1,2</sup>. Она приводит к образованию ионорадикала — соединения, имеющего лишний электрон. Установлено, что лишний электрон может быть условно приписан самой низкой свободной  $\pi$ -орбите молекулы мономера (см. рис. 1).

Такое описание предпочтительно обозначениям  $\cdot\text{CH}_2-\text{CHX}$ : или  $:\text{CH}_2-\text{CHX}\cdot$ , так как в образующемся ионе  $\text{M}^-$  в действительности электроны не разделены. С другой стороны, присоединение молекулы мономера к любому концу иона  $\text{M}^-$  приводит к образованию димера, в котором электроны разделены на самом деле. Это показано в уравнении (3):

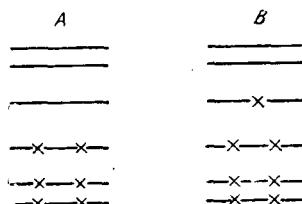
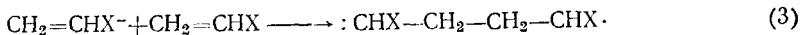
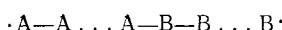


Рис. 1. A — энергетические уровни и электроны в мономере; B — энергетические уровни и электроны в ионорадикале

\* Термин инициатор используется здесь в несколько необычном смысле. Он обозначает инициирующие частицы, но не вещества, их генерирующие. Например, перекись дает радикалы, которые и инициируют полимеризацию.

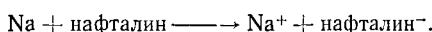
\*\* X—M, Y могут быть ионной парой.

Димер реагирует одновременно как радикал и как карбанион, и поэтому радикальный конец может расти по радикальному механизму, тогда как у карбанионного конца протекает анионная полимеризация. Такое поведение представляет особый интерес, когда в системе присутствуют два мономера, причем один полимеризуется только по радикальному, но не по анионному механизму, тогда как другой ведет себя противоположным образом. В таком гипотетическом случае образующийся продукт будет блок-полимером:



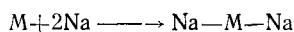
Имеются некоторые указания на то, что описанный случай реализуется, по крайней мере частично, при полимеризации смеси стирола и метилметакрилата с металлическим литием<sup>3,4</sup>. Известно<sup>5</sup>, что когда эквимолекулярная смесь стирола и метилметакрилата полимеризуется по радикальному механизму, образуется полимер примерно того же состава. С другой стороны, при анионной полимеризации получается сополимер, содержащий только несколько процентов стирола. Полимер, полученный из эквимолекулярной смеси стирола и метилметакрилата с добавлением металлического лития, имеет промежуточный состав и, по-видимому, образуется блок-полимер по указанной выше реакции. Далее в пользу указанного механизма свидетельствует тот факт, что если полимеризация инициируется бутиллитием, вместо дисперсии металлического лития, то при тех же условиях образуется только чистый полиметилметакрилат. Этим доказывается, что присутствие стирола в полимере обязано различию в инициировании, а не в росте.

Рассмотрим теперь условия перехода электрона. Естественно, что для этой реакции требуется электронодонор (вещество, характеризующееся низким ионизационным потенциалом) и соответственно акцептор электрона, например мономер, обладающий высоким средством к электрону. Кроме того, для таких реакций часто решающую роль играет природа растворителя. Энергия сольватации ионов является существенной слагающей теплоты реакции и, следовательно, реакция может протекать в сильно сольватирующих растворителях, но ее направление может быть обращено в плохо сольватирующих средах. Хорошим примером такого поведения служит реакция



Эта реакция происходит быстро в тетрагидрофуране или в диметоксиэтане, однако, если указанные растворители заменить на углеводород, реакция идет в обратном направлении. Из зеленого раствора натрийнафталина выделяются натрий и нафталин в виде взвеси<sup>6</sup>.

Щелочные металлы служат типичным примером электронодоноров и полимеризация бутадиена или стирола, инициированная металлическим натрием, вызвана переходом электрона. Эти реакции изучались и изучаются в настоящее время многими исследователями, например, Циглером<sup>7</sup> и русскими учеными<sup>8</sup>. По Циглеру, инициирование выражается уравнением:

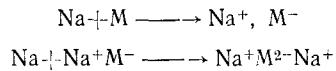


и постулируется образование реакционноспособных связей C—Na. Хорошо известно, что связь углерод — натрий высоко полярна и более правильной будет формула C<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>\*. Окружающая среда определяет степень диссоциации, при которой образуются ионные пары или свободные ионы. В сильно сольватирующей среде с высокой диэлектриче-

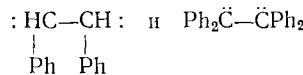
\* Я предполагаю, что циглеровское обозначение имело только символический смысл, так как, когда оно было предложено, гомеополярная и гетерополярная природа химической связи не была так ясна, как в настоящее время.

ской постоянной возможна, по крайней мере, частичная диссоциация, в то время как в углеводородном растворе диссоциация менее вероятна. Очевидно, что связь C—Na более способна к диссоциации, чем связь C—Li.

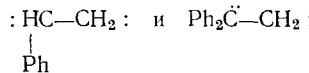
Переход электрона к подходящему мономеру приводит к образованию ионной пары типа M<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>. Отрицательный ион мономера и натрий могут снова реагировать с образованием Na—M<sup>-</sup>—Na<sup>+</sup>. Это соединение является продуктом двух последовательных реакций:



Произойдет ли вторая стадия зависит от ряда факторов. Сродство к электрону иона M<sup>-</sup> должно быть достаточно велико, и его роль можно оценить, рассмотрев несколько примеров. Переход электрона к стильбену или к тетрафенилэтилену приводит к образованию отрицательных ионов, которые, в свою очередь, быстро присоединяют второй электрон, причем получаются устойчивые двухзарядные ионы:

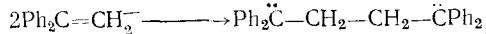


Действительно, подобные ионы, образующиеся из тетрафенилэтилена, настолько устойчивы, что ион с одним зарядом не может быть выделен. С другой стороны, стабилизация двухзарядного иона стильбена менее резко выражена и поэтому наблюдались как одно-, так и двухзарядные ионы. В противоположность этим случаям присоединение второго электрона к отрицательно заряженному иону стирола или к аниону 1,1-дифенилэтилена должно привести к образованию двухзарядного иона, у которого один концевой заряд нестабилизирован, т. е.:



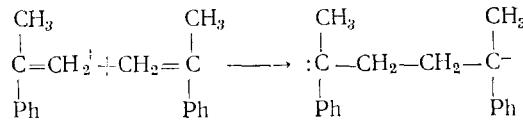
и поэтому трудно рассчитывать на образование таких ионов\*.

Превращение ионов мономера в двухзарядные ионы является одной из возможных реакций этих частиц. Их димеризация, или присоединение к ним молекул мономера, являются важными реакциями, которые мы и рассмотрим. Димеризация ионов мономера сопровождается образованием таких димерных двухзарядных ионов, как например:



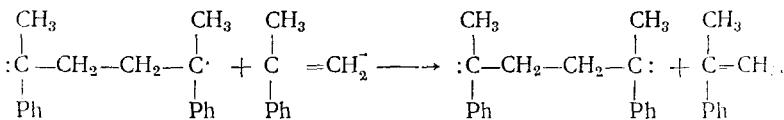
которые являются наиболее устойчивыми карбанионами в отличие от  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{Ph}_2)-\text{C}(\text{Ph}_2)-\text{CH}_2^-$ . Кулоновское отталкивание между двумя близко расположеннымми отрицательными зарядами отчасти затрудняет эту реакцию.

Подобным же образом присоединение мономера приводит к образованию ионорадикалов, которые обладают самыми стабильными карбанионными концами и наиболее устойчивыми радикальными концами, например,



\* Здесь идет речь об ионах для краткости изложения. В действительности все это относится и к ионным парам. Обозначение, подобное  $\text{Na}^+ \text{---} \text{CH} \cdot \text{Ph} \text{---} \text{CH} \cdot \text{Ph}^- \text{---} \text{Na}^+$  также допустимо, хотя и нежелательно, так как связь C—Na высокополярна и часто полностью ионизирована.

Сродство радикалов к электрону значительно выше, чем сродство к нему мономеров, поэтому в присутствии мономерных ионов, или в присутствии избытка первичных электронодоноров, димерные ионорадикалы быстро превращаются в димерные двухзарядные ионы, например:



Получающееся вещество идентично с тем, которое возникает благодаря прямой димеризации исходов мономера  $M^-$ .

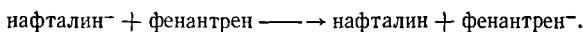
Рассмотрим условия, которые благоприятствуют образованию и сохранению димерных и полимерных ионорадикалов. Для этого следует поддерживать высокую концентрацию мономера, понизить концентрацию ионов  $M^-$  и возможно быстрее удалять ионорадикалы из зоны, содержащей первичные электронодоноры. Кроме того, так как ионорадикалы димеризуются, среднее время их жизни увеличивается при уменьшении их концентрации. Следующий опыт, вероятно, даст наилучшие результаты.

Струю мономера (или смеси мономеров) быстро пропускают над поверхностью щелочного металла. Если реакция с металлом протекает достаточно медленно, то концентрация ионов мономера  $M^-$  будет низкой. При высокой концентрации мономера ионы  $M^-$  присоединяют далее молекулы мономера и образуются димерные и полимерные ионорадикалы. Понятно, конечный продукт не является радикалом, но он будет получаться в результате полимеризации, которая имеет, в известной степени, место на радикальных концах цепи. Чтобы увеличить выход, можно многократно пропускать смесь мономеров и, кроме того, в случае необходимости в систему следует добавить растворитель.

Реакции перехода электрона с участием щелочных металлов гетерогенны, а для многих целей желательно, чтобы переход электрона проходил в гомогенной системе.

Скотт<sup>6</sup> отметил, что натрий и другие щелочные металлы быстро реагируют с такими ароматическими углеводородами, как дифенил, нафталин, антрацен и др., образуя интенсивно окрашенные комплексы, с соотношением натрия к углеводороду равным 1:1. По указанным выше причинам эти реакции идут только в определенных растворителях, подобных диметоксиэтану, тетрагидрофурану и некоторым другим.

Недавно Вейсман и его сотрудники<sup>9</sup> установили, что продукт реакции парамагнитен. Это указывает на наличие неспаренного электрона, который возник в процессе переноса электрона металла к углеводороду. Авторы также выяснили<sup>10</sup>, что реакция перехода электрона легко происходит в системах, содержащих отрицательно заряженные ароматические ионы и нейтральные молекулы ароматических углеводородов, например:

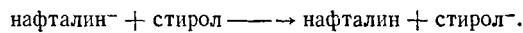


Полимеризация некоторых виниловых мономеров, инициированная этими окрашенными ароматическими комплексами, была описана Скоттом<sup>11</sup> около 20 лет назад и недавно механизм этой реакции разъяснен в нашей лаборатории<sup>2</sup>. Мы показали, что инициирование полимеризации обусловлено переходом электрона к мономеру, а именно  $A^- + M \rightarrow A + M^-$ . Эта система может быть использована при изучении гомогенного инициирования полимеризации, вызванного переходом электрона.

Добавление стирола к зеленому раствору нафталина<sup>-</sup>  $\text{Na}^+$  в тетрагидрофуране приводит к мгновенному изменению цвета от зеленого к

красному. Стирол полимеризуется быстро и количественно в течение нескольких секунд. Добавление воды, после окончания реакции, превращает красный раствор карбанионов полистирола в бесцветный раствор полистирола. После осаждения полимера спектроскопически доказано<sup>12</sup>, что оставшийся раствор содержит столько нафталина, сколько его было взято для приготовления катализатора, инициирующего реакцию полимеризации; это наблюдение подтверждает предлагаемый механизм инициирования полимеризации.

Красный раствор карбанионов полистирола сохраняется без изменения цвета и вязкости в течение нескольких дней. Не наблюдалось также никаких изменений при добавлении дополнительного количества нафталина к красному раствору. Эти наблюдения вызывают ряд вопросов. Переход электрона, например, от анионорадикала нафталина к фенантрену — обратимый процесс и, в конечном счете, он приводит к равновесию между ионами и молекулами нафталина и между молекулами и ионами фенантрена. Является ли реакция со стиролом необратимой? Процесс перехода электрона от нафталина<sup>-</sup> к стиролу, в результате которого образуется стирол<sup>-</sup> и нафталин, обратим. Эта реакция сопровождается присоединением стирола к отрицательно заряженному иону стирола и дальнейшей димеризацией димерных или полимерных ионорадикалов, что приводит к образованию двухзарядных анионов полистирола. Сродство к электрону радикалов, подобных радикалу полистирола, значительно больше, чем сродство к электрону нафталина и на этой стадии процесс, в основном, необратим, — из нафталина и иона полистирола не будут образовываться ионы нафталина. Однако это могло бы случиться, если начальное равновесие



оказалось сдвинутым в направлении образования ионов нафталина \*.

Раствор щелочного металла в жидким аммиаке, содержащий так называемые сольватированные электроны, является другим типом гомогенной системы, применимой для инициирования полимеризации путем переноса электрона. Этой системе, однако, присущи усложнения, вызванные тем, что при переходе протона от аммиака образуются ионы  $\text{NH}_2^-$ , которые в свою очередь инициируют полимеризацию<sup>13</sup>.

Рассмотрим, наконец, мономеры, полимеризация которых может быть инициирована переходом электрона. Такие мономеры должны иметь свободную орбиту с низким энергетическим уровнем, чтобы захватить лишний электрон. Этому условию удовлетворяют мономеры типа стирола, бутадиена и многие другие конъюгированные виниловые производные. Энергия первой свободной орбиты в мономерах, подобных этилену или пропилену, слишком высока, поэтому их полимеризация не может быть инициирована переходом электрона от обычных электронодоноров. Мономеры, обладающие конъюгированными электроноакцепторными группами, легко полимеризуются в результате перехода электрона. К их числу принадлежат, например, метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и винилиденцианид. Некоторые отрицательно заряженные мономерные ионы могут легко разлагаться на радикалы и на более устойчивые анионы. К этой группе, вероятно, относится тетрафторэтилен; переход электрона к этому мономеру, по-видимому, сопровождается реакцией  $\text{C}_2\text{F}_4^- \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3 + \text{F}^-$ .

Окись этилена и циклические силиконы представляют интересную группу мономеров, полимеризация которых вызывается переходом

\* Сведения о состоянии этого равновесия получены при полярографическом исследовании, см<sup>14</sup>.

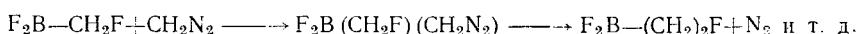
электрона. Инициирование состоит в образовании отрицательных ионорадикалов  $\cdot\text{RO}^-$ , которые далее присоединяют молекулы окиси этилена или циклического силикона \*.

Совершенно новый класс инициаторов недавно открыт независимо рядом ученых, в частности, Циглером<sup>15</sup>. Характерная особенность этих инициаторов состоит в их способности образовывать координационные комплексы с мономерами, приводящие к лабильным металлоорганическим соединениям, которые могут вновь образовывать комплексы с новыми частицами мономера. Эти системы исключительно интересны и имеют огромное значение в промышленности. Обзор опубликованных в этой области работ недавно был сделан Натта<sup>16</sup>, Эрихом и Марком<sup>17</sup>, Тобольским<sup>18</sup>, Стилем<sup>19</sup> и Шильдкнехтом<sup>20</sup>, но многие работы все еще остаются не опубликованными. Эти вопросы здесь не будут обсуждаться, за исключением одного случая. Речь идет об исследовании полимеризации диазометана Бауном<sup>21</sup> при помощи  $\text{BF}_3$ , хорошо иллюстрирующим общие принципы, которым следуют реакции этого типа.

Весьма вероятно, что мономер сначала координируется, занимая вакантное положение в комплексе, а затем внедряется между бороуглеродной связью катализатора. Следующий механизм, предложенный Бауном<sup>21</sup> можно рассматривать как прототип полимеризации координационными комплексами:



и далее:



Механизм полимеризации циглеровского типа, подобный указанному, недавно обсуждался Паттом<sup>22</sup>.

Во многих лабораториях активно изучался другой вид инициирования полимеризации, при которой используется ионизирующее излучение. Первичным процессом, в этом случае, является ионизация молекулы (не обязательно мономера) на положительный ион и электрон. Последний захватывается другой молекулой и возникает отрицательный ион. В результате рекомбинации этих ионов освобождается достаточно энергии, чтобы вызвать диссоциацию нескольких молекул на радикалы, которые далее инициируют полимеризацию. Следовательно, полимеризация, вызванная ионизирующим излучением, радикальна по своей природе, как это и было показано исследованиями в этой области<sup>23</sup>. Мы, однако, знаем, что ионная полимеризация вполне осуществима и возникает вопрос, почему ионы, образующиеся во время облучения, не инициируют полимеризацию? Я предполагаю, что объяснение указанного явления связано с реакцией обрыва. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в последней части статьи. Ионы рекомбинируют и их рекомбинация является одним из возможных видов реакции обрыва ионной полимеризации. Следовательно, ионная полимеризация может наблюдаться лишь тогда, когда образуются относительно устойчивые ионы, а это, по-видимому, не происходит в случае большинства из тех изученных систем, которые подвергались облучению. Относительно стабильные ионы могли бы образоваться в сильно сольватирующих растворителях и при их применении следует ожидать случаи ионной полимеризации. С другой стороны, облучение твердых

\* Полимеризация окиси этилена может быть инициирована переходом электрона с применением в качестве инициаторов металлических Na или Li. С другой стороны, при инициировании натрийнафталином происходит не переход электрона, а присоединение отрицательного иона нафталина.

или очень жестких систем может привести к образованию ионов, которые не в состоянии легко диффундировать, вследствие чего будет затруднена их рекомбинация. Однако в этих условиях окажется также замедленным и рост полимерной молекулы, поэтому должны быть найдены особые системы, для которых может регулироваться относительная скорость диффузии соответствующих частиц. Исследованием ионной полимеризации, инициированной ионизирующим излучением, занят ряд лабораторий и имеются некоторые указания, что такое явление недавно наблюдалось<sup>24</sup>.

Добавление окисей металлов к изобутилену при его полимеризации, вызванной действием радиации высокой энергии, приводит к значительному увеличению выхода полимера<sup>25</sup>. По-видимому, некоторые ионы стабилизируются путем образования комплексов на поверхности окиси и такое взаимодействие предохраняет их от рекомбинации с противоионами. Следовательно, эти наблюдения подтверждают предположение о причинах, затрудняющих ионную полимеризацию в системах, подвергающихся ионизирующей радиации.

Интересные наблюдения недавно были опубликованы японскими учеными<sup>26</sup>, которые нашли, что бортриалкилы инициируют полимеризацию. Эти исследователи допускают, что осуществляется анионная полимеризация, однако работа Фордгама и др.<sup>27</sup> показала, что эта реакция идет по радикальному механизму. Остается все еще невыясненным, какой вид инициирования в этой системе имеет место в действительности \*.

Плеш<sup>28</sup> недавно сообщил об очень активных инициаторах катионной полимеризации. Они относятся к классу солеобразных органических соединений и легко диссоциируют на  $\text{ClO}_4^-$  ионы и положительные ионы карбоксония. Последние обладают достаточной реакционноспособностью, чтобы инициировать катионную полимеризацию стирола.

### III. РЕАКЦИИ РОСТА

Стадия роста при полимеризации состоит в присоединении молекул мономера к растущим центрам с дальнейшей регенерацией этих центров. Серия последовательных актов роста приводит к образованию длинной полимерной молекулы.

Рассмотрение реакций роста должно включать следующие пункты: проблему скорости, проблему относительной реакционноспособности различных мономеров в смеси (проблема сополимеризации) и проблему вероятности различных возможных способов присоединения молекул мономера, а именно «голова к голове», «голова к хвосту», образование *d*-конфигурации, *l*-конфигурации 1,2- и 1,4-присоединение, а также получение *цис*- и *транс*-конфигураций. Желательно сначала выяснить, какие факторы влияют, а какие не оказывают влияния на реакцию роста. В химических реакциях редко наблюдается действие сил на больших расстояниях; поэтому трудно предположить, что на реакцию роста в какой-либо мере влияет неактивный конец полимерной цепи. Таким образом, скорость, избирательность и способ, каким осуществляются реакции роста при радикальной полимеризации, не должны зависеть от природы инициирующего радикала, так как последний остается присоединенным к неактивному концу растущей цепи, удаленному от активного центра. То же самое относится и к ионной полимеризации, где природа положительных ионов, инициирующих катионную полимеризацию, или природа отрицательных ионов при анионной полимеризации, не должны влиять на реакцию роста.

\* По-видимому, при инициировании потребляется кислород и, возможно, что некоторые перекисные соединения бора являются инициаторами.

Эти ионы присоединены к концам полимерных молекул, удаленным от реакционного центра\* и потому не отражаются на ходе реакции. С другой стороны, некоторые частицы, находящиеся вблизи растущих центров, оказывают воздействие на рост, хотя значение этого эффекта может изменяться в широких пределах.

Радикальная полимеризация происходит с участием свободно-радикальных концов молекул, которые, конечно, не ассоциированы\*\* и только слабо взаимодействуют с растворителями. Поэтому в прежних исследованиях предполагали, что стадия роста молекул при радикальной полимеризации не зависит от среды (см. например, монографию Уоллинга<sup>29</sup>). В действительности же последующие исследования, особенно Расселла<sup>30</sup>, показали, что иногда природа растворителя может значительно повлиять на ход радикальных реакций. В связи с этим можно ожидать, что в некоторых растворителях будет необычной стадия роста.

В ионной полимеризации растущий ион карбония или карбаниона всегда должен быть ассоциирован с соответствующим противоионом. Степень ассоциации зависит от природы противоиона, а также от растворителя и от температуры. Ионные пары часто образуют рои или агрегаты и тогда окружение каждой ионной пары зависит от степени ее агрегации. Следовательно, скорость роста при ионной полимеризации может в значительной степени зависеть от концентрации растущих центров. Кроме того, различные растворители, или изменения температуры, будут отражаться на реакции двояким образом: изменением структуры ионных пар, например, модифицированием структуры сольватационной оболочки ионов, и воздействием на степень их агрегации.

Вероятно, скорость роста при ионной полимеризации в наибольшей мере зависит от природы противоиона. Однако неясно, замедляет ли присутствие противоиона рост цепи, или же ускоряет его. Можно утверждать, что электростатическое поле растущего иона поляризует приближающуюся молекулу мономера и этот процесс является ответственным за присоединение. В соответствии с такой точкой зрения присутствие противоионов будет ингибировать реакцию, так как они ослабляют силу поляризующего поля. С другой стороны, поляризация мономерной молекулы может быть результатом согласованного воздействия отрицательного и положительного ионов, взаимодействующих с противоположными концами молекулы. В этом случае присутствие противоиона будет благоприятствовать росту, так как действие ионов взаимно усиливается. Поэтому было бы желательно изучить ионную полимеризацию в отсутствие противоиона. Такое исследование нельзя считать невозможным, хотя оно исключительно трудно технически осуществимо. Полученные при этом результаты в наибольшей степени способствовали бы выяснению роли противоионов при реакциях ионной полимеризации.

Ионы и ионные пары сильно взаимодействуют с растворителем, вследствие чего на ионную полимеризацию оказывает большое влияние окружающая среда. Сольватация способствует разделению ионов, благодаря чему система приближается к состоянию, которого можно было бы ожидать в гипотетическом растворе, лишенном противоионов. Вместе с тем, образование сольватной оболочки вокруг растущего центра, вероятно, замедляет полимеризацию. Этот эффект, в част-

\* Имеется сообщение о том, что природа группы R в инициаторах R—Li или R—Na оказывается на реакции роста. Эта проблема рассматривается ниже и будет показано, что указанные факты могут быть согласованы с настоящим утверждением.

\*\* В этом случае ассоциация эквивалентна обрыву и, следовательно, пока радикал растет, он должен оставаться отделенным от других радикалов.

ности, обнаруживается при обрыве полимерной цепи и будет обсуждаться в следующем разделе настоящей статьи.

В растворе, содержащем два растворителя, сильно различающихся по своей сольватирующей способности, можно ожидать локального разделения компонентов. В предельном случае ионы или ионные пары могут быть окружены исключительно молекулами хорошего растворителя, вследствие чего полимеризация будет происходить так, как если бы в системе присутствовал только один компонент. Наиболее интересный пример такого поведения приведен в работе Короткова<sup>31</sup>. Автор отмечает, что бутадиен полимеризуется медленнее стирола, если реакцию инициирует литийорганическое соединение. Когда присутствуют оба мономера, например, в эквимолекулярных количествах, то сначала полимеризуется только бутадиен и реакция идет медленно. Однако как только весь бутадиен будет израсходован, скорость реакции заметно возрастает и начинает полимеризоваться стирол. По-видимому, бутадиен сольватирует ионы лучше, чем стирол, растущие ионы в указанной смеси окружены бутадиеном и реагируют только с ним — малая скорость характерна для полимеризации бутадиена. Когда же бутадиен израсходован полностью, его заменяет стирол, который теперь образует сольватную оболочку, и полимеризация продолжается со скоростью, характерной для стирола\*.

В свете этих явлений нетрудно понять, что скорость роста в ионной полимеризации может зависеть от концентрации мономера в степени более высокой, чем первая. Мономер может участвовать в процессе сольватации и влиять на реакционноспособность растущих центров, изменяя состав сольватной оболочки. В самом деле, изучение кинетики многих процессов ионной полимеризации показало, что скорость зависит от концентрации мономера в неожиданной и иногда в переменной степени. Подобным же образом металлоорганическое соединение, используемое в анионной полимеризации, или кислота, инициирующая катионную полимеризацию, могут участвовать в образовании сольватной оболочки. В литературе приводится множество таких примеров и часто соответствующие кинетические уравнения имеют очень сложный вид. В случае анионной полимеризации, инициированной R—Li, на скорость роста может влиять природа группы R, если R—Li участвует в процессе сольватации\*\*.

Скорость координационной полимеризации, очевидно, определяется природой комплекса, используемого в процессе, и в таких системах влияние растворителя может быть велико. Кроме того, при координационной полимеризации рост цепей может проходить через две стадии: первой стадией является координация мономера комплексом,— она может быть сбратимой; далее следует стадия собственно полимеризации, при которой мономер перемещается в цепь. Если первая стадия определяет скорость процесса, то кинетика полимеризации будет иметь первый порядок по отношению к мономеру; если же вторая стадия значительно медленнее первой, то скорость полимеризации окажется независимой от концентрации мономера, в том случае, если последняя достаточно велика. В промежуточных случаях кинетика полимеризации будет сходной с кинетикой гетерогенного катализа или же с энзимной реакцией. Многие из координационных катализаторов гетерогенны и поэтому приходится сталкиваться с осложнениями, обычными для гетерогенных реакций.

Некоторые из координационных катализаторов, вероятно, находятся в равновесии с компонентами, из которых образован комплекс

\* Способность сольватировать и полимеризоваться не являются взаимосвязанными свойствами молекулы, например вода хорошо сольватирует, но не полимеризуется.

\*\* См. подстрочное примечание на стр. 1506.

Например, это возможно и в случае обычного циглеровского катализатора, полученного из  $TiCl_4$  и  $AlR_3$ . Осадок катализически активен, но если его отфильтровать от исходного раствора, в котором его осаждали, и затем тщательно промыть чистым гексаном, то, находясь в виде суспензии в гексане, он теряет катализическую активность. Фильтрат тоже не активен, но его добавление к неактивному осадку приводит к получению активного катализатора\*. Эти равновесия еще более усложняют кинетику полимеризации, особенно когда образуется более чем один комплекс, и каждый из них может обладать своей собственной характерной катализической активностью.

Различие между координационной и ионной полимеризацией не резко выражено. Рассмотрим, например, связь  $C-X$ , где  $X$ —галоид или металл. Уинштейн<sup>32</sup> и Эванс<sup>33</sup> показали, что в сединении, содержащем этот тип связи, при растворении вещества в подходящем растворителе, может устанавливаться равновесие между  $C-X$ ,  $C^+$ ,  $X^-$  и  $C^+X^-$  (см. рис. 2).

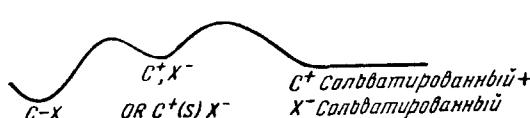


Рис. 2.

Использованию энергии сольватации. Возможно, что координационный катализатор в состоянии  $C-X$  не активен, в отличие от одного из ионизированных состояний. При таком поведении стирается различие между ионной и координационной полимеризацией.

В большинстве реакций полимеризации отсутствует предварительное упорядочение молекул мономера. Мономер может участвовать в образовании сольватационной оболочки или быть координирован в катализическом комплексе, но такое упорядочение молекул мономера не является упорядочением дальнего порядка. Автор<sup>34</sup> предусматривает также существование упорядочения молекул, предшествующего полимеризации и обозначает такие реакции, как полимеризацию в упорядоченных системах (*replica polymerization*). Конкретный пример, рассмотренный в этой работе, кажется ошибочным<sup>35</sup>, однако это не дискредитирует самую идею \*\*. Действительно, Фридлендер<sup>36</sup> дал наглядное представление о гетерогенной полимеризации, происходящей при упорядоченной абсорбции молекул мономера на каталитической поверхности. Предполагается, что упорядочение молекул в абсорбированных слоях благоприятствует росту полимерных частиц.

Наиболее интересно наблюдение Летора<sup>38</sup>, исследовавшего самоизвестную полимеризацию твердого ацетальдегида, которая, по-видимому, может быть объяснена аналогичным образом. Жидкий ацетальдегид не полимеризуется, даже если жидкость переохлаждена; кристаллы ацетальдегида не полимеризуются также, если они находятся ниже температуры плавления. Однако, когда достигается температура плавления, то наступает самопроизвольная полимеризация. Очевидно, для того чтобы произошла полимеризация, требуется упорядоченное расположение молекул и это происходит при кристаллизации. Ниже температуры плавления молекулы слишкомочно удерживаются в кристаллической решетке и отсутствует свобода движения молекул, необходимая для того, чтобы началась реакция. При температуре плавления упорядоченность молекул еще сохраняется и одновременно они достаточно свободно перемещаются.

Другой пример подобного поведения обнаружен при своеобразной полимеризации бутадиена, помещенного в трубки клатратов моче-

\* Эти сведения сообщены проф. Марком.

\*\* Мы не имели возможности проверить результаты Мелвилла и Уотсона, см.<sup>37</sup>.

вины<sup>39</sup>. Конечно, конфигурация образующегося полимера сильно зависит от упорядоченности молекул мономера, и при таком способе полимеризации получается исключительно *транс*-полибутадиен.

Наконец, многие биологические полимеры, вероятно, образуются по определенным моделям, которые вносят порядок в расположение частиц мономера и он отражается в полимере.

Особая ситуация создается при полимеризации диенов с изолированными двойными связями или при полимеризации соединений типа дизоцианатов. Присоединение таких мономеров к растущей полимерной цепи вызывает сближение второй реакционной группы с активным центром и поэтому способствует присоединению других молекул. Реакция подчиняется мономолекулярному, а не бимолекулярному кинетическому закону. Происходит замыкание кольца и при благоприятных условиях образуются полициклические полимеры. Число метиленовых или других групп, разделяющих реакционноспособные двойные связи, определяется природой молекул. Примеры подобной полимеризации приведены Марвеллом и другими авторами.

Рассмотрим различные степени упорядочения, которыми характеризуются полимерные молекулы. Молекулы мономера могут присоединяться к растущей цепи не единственным способом. В случае виниловых и винилиденовых мономеров, т. е.  $\text{CH}_2=\text{CH}$  или  $\text{CH}_2=\text{CAB}$  возможно присоединение по типу «голова к голове» или же «голова к хвосту». В большинстве случае последнее вероятнее, чем присоединение по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту». Присутствие таких группировок лишь незначительно нарушает однородность структуры цепи\*. Реакции присоединения по схемам «голова к хвосту» и «голова к голове» интенсивно изучались в 30-х и 40-х годах и имеются хорошие обзоры этих работ, например, в недавно опубликованной монографии Флори<sup>40</sup>.

Если даже известно, что происходит регулярное присоединение по типу «голова к хвосту», реакция все же не охарактеризована однозначно. Исследование линейных полимеров, вытянутых в зигзаг, расположенный в плоскости, показывает, что группы А и Н (или А и В) находятся, соответственно, выше или ниже плоскости углеродного скелета. Предположим, что группа А в какой-то структурной единице находится над плоскостью, а группа А в следующей единице, может либо быть расположенной над плоскостью, или противоположным образом, т. е. под плоскостью. Первую из конфигураций обозначают как изотактическую, а вторую как синдиотактическую.

Рассмотрение моделей показывает, что взаимодействие между химически не связанными атомами различно в изотактических и синдиотактических полимерах. Приближенные расчеты, основанные на учете ван-дер-ваальсовского отталкивания между не связанными атомами, показывают, что в случае неполярных виниловых мономеров синдиотактическая конфигурация может иметь преимущество, определяемое несколькими десятыми ккал/моль, тогда как в случае полярных молекул эта разница может возрасти, примерно, до одной ккал/моль, поскольку отталкивание между полярными группами усиливает ван-дер-ваальсовское отталкивание. В случае винилиденовых мономеров ситуация даже еще сложнее, но в целом образованию синдиотактической конфигурации благоприятствует значительное различие в размерах групп А и В.

При радикальной полимеризации последнее звено растущей полимерной цепи не ориентировано, так как положение углеродного атома

\* Наши исследования реакций метильного радикала с различными мономерами показывают, что, примерно, в 500 раз более вероятно его присоединение к  $\alpha$ -атому углерода молекулы стирола, чем к  $\beta$ -атому.

радикала либо планарно, либо он быстро колеблется в плоскости трех групп, связанных с ним. Однако ориентация последнего звена становится определенной, когда к цепи присоединяется следующая молекула мономера. Вероятно, в таких процессах различие в энергиях активации двух возможных группировок пропорционально разности теплот образования двух конфигураций и, если это так, то преимущество будет иметь синдиотактический полимер. Отношение вероятностей этих двух типов расположения групп должно быть независимым от природы инициирующего радикала, в случае роста цепей до десятикратного или большего (см. расчеты Фриша, Шуэрха и Шварца<sup>41</sup>). С другой стороны, это отношение, очевидно, должно увеличиваться с понижением температуры и поэтому вполне вероятно, что заметная регулярность в строении полимеров может быть обнаружена в случае радикального инициирования, осуществляемого при достаточно низкой температуре. В самом деле, независимо друг от друга, две группы учёных<sup>42, 43</sup> недавно сообщили о синтезе при низкой температуре стереорегулярных полимеров по радикальному механизму.

При ионной полимеризации сильное электростатическое поле ионных пар оказывает резко выраженное влияние на отношение вероятностей двух типов группировок. Кроме того, ионная пара гораздо сильнее сольватирована, чем нейтральный радикал и поэтому следует ожидать более значительного влияния растворителя на стероспецифичность при ионной полимеризации по сравнению с радикальной. Природа противоиона является еще одним фактором, играющим исключительно важную роль в определении стероспецифичности полимеризации.

При радикальной или катионной полимеризации последнему звену растущей полимерной цепи свойственна планарная конфигурация, тогда как растущему полимерному карбаниону\* следует приписать тетраэдрическую конфигурацию. В таком случае конфигурация последнего звена растущей цепи определяется тем, является ли полимер изотактическим или синдиотактическим в отличие от радикальной или катионной полимеризации, где имеет значение конфигурация предпоследнего звена растущей цепи.

Таким образом, пространственное расположение групп при полимеризации одного и того же мономера может изменяться в зависимости от того, протекает ли реакция по анионному или же по радикальному механизму. Это происходит в случае низкотемпературной полимеризации метилметакрилата. При радикальной и при анионной полимеризации в сильно сольватирующих растворителях наблюдается преимущественно синдиотактическое строение полимера, тогда как, если анионная полимеризация происходит в слабосольватирующих растворителях<sup>43</sup>, то преимущественно получаются изотактические полимеры.

Очень высокая специфичность достигается при полимеризации, инициированной координационными комплексами, ассоциированными с растущими концами цепей. В случае такой реакции определенная конфигурация присуща не только последнему звену цепи, но, вероятно, также и приближающейся молекуле мономера, если для ее ассоциации с комплексом необходимо определенное геометрическое взаимоположение компонентов системы, предшествующее самой реакции. Высокая степень управления процессом полимеризации в отношении стереорегулярности полимеров иллюстрируется выдающейся работой Натта с сотрудниками<sup>16</sup>, которые смогли получать из одного и того же мономера как полностью изотактические, так и синдиотактические полимеры, используя в качестве катализаторов различные координационные комплексы и правильно подбирая условия проведения реакции. Пока еще

\* Тетраэдрическая конфигурация стабилизируется, если противоион находится вблизи карбаниона.

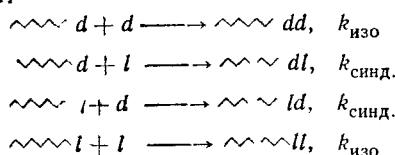
остается дискуссионным вопрос о том, является ли гетерогенность необходимым условием для стереоспецифического действия катализатора.

Вероятно, большинство комплексообразующих веществ, применяемых в качестве катализаторов полимеризации, не обладает оптической асимметрией, следовательно, преимущество данной конфигурации определяется конфигурацией последнего звена растущего полимера\*. Чтобы убедиться в значении этого эффекта, рассмотрим стереоспецифический катализатор, который способствует образованию преимущественно изотактического полимера, и обозначим через *d*-конфигурацию последнего звена растущей цепи. В такой системе вероятность появления следующего по порядку звена в виде *d*-конфигурации будет больше, чем появление его в *l*-конфигурации. Однако, если образуется *l*-конфигурация, то тот же катализатор будет способствовать дальнейшему образованию *l* звеньев. Структура полимера, получающегося при действии такого высокого стереоспецифического катализатора, зависит от отношения двух вероятностей, вероятности *p* появления изотактической группировки и вероятности *q* реакции обрыва. Если  $q \gg (1-p)$  \*\*, то образующийся продукт будет состоять из приблизительно эквимолекулярной смеси чистых *d* и чистых *l* полимеров. Если же  $q \ll (1-p)$ , то образуются блок-полимеры, т. е. полимерные цепи будут содержать блоки, состоящие из полимерных молекул, имеющих конфигурацию *d* и за ними будут следовать блоки с *l*-конфигурацией и так далее. Никаких блок-полимеров не образуется с катализаторами, обладающими высокой синдиотактической специфичностью.

Ситуация, отличная от только что описанной, возникает в случае применения стереоспецифического катализатора, обладающего оптической активностью и потому способствующего образованию одной определенной конфигурации. Такой катализатор, будучи высокостереоспецифичным, образует полимеры, имеющие, например, исключительно *d*-конфигурацию с включением немногих *l* звеньев, или же, наоборот, получается полимер *l*-конфигурации со случайным включением *d* звеньев. Конечно, если применяют такой катализатор в виде рацемической смеси, то следует ожидать образования рацемической смеси полимеров и каждая полимерная молекула будет иметь либо *d*-конфигурацию с включением *l* звеньев, или *l*-конфигурацию с включением *d* звеньев.

При полимеризации оптически неактивных мономеров мы имеем дело с тремя видами частиц: с растущими цепями, заканчивающимися *d* звеньями, с растущими цепями, оканчивающимися *l* звеньями и с мономером. Вероятность образования изотактической последовательности определяется отношением  $k_{изо}/k_p$ , а для синдиотактической конфигурации — отношением  $k_{синд}/k_p$ , где  $k_{изо}$  и  $k_{синд}$  обозначают константы скорости роста соответствующих стереоизомеров, а  $k_p$  — обычная константа роста. Конечно  $k_p = k_{изо} + k_{синд}$ .

С другой стороны, когда мономер содержит оптически асимметричный центр, тогда в полимеризации участвуют четыре независимые частицы, хотя реакция определяется только двумя константами скорости роста ( $k_{изо}$  и  $k_{синд}$ ). Соответствующие реакции выражаются следующим образом:



\* Влияние предпоследней группы или даже более удаленных групп не имеет большого значения. Специальный случай, когда такого рода взаимодействие должно быть учтено, обсуждается ниже.

\*\* Конечно  $q < 1$ , если образуется полимер высокого молекулярного веса.

Такое соотношение напоминает хорошо известную схему реакций copolymerизации, упрощающуюся вследствие очевидных равенств  $k_{11} = k_{22}$  и  $k_{12} = k_{21}$ . Если  $k_{изо} \gg k_{синд}$ , то идут две, в основном независимые реакции; мономер  $d$  образует гомополимер и ведет себя так, как если бы в системе отсутствовал мономер  $l$ , то же самое можно сказать и применительно к мономеру  $l$ . Образующийся полимер состоит из рацемической смеси  $d$  и  $l$  полимеров, если скорость обрыва значительно превышает скорость присоединения  $d-l$  или  $l-d$ . Если верно обратное, то получится блок-полимер, состоящий из блоков со звеньями, имеющими, конфигурацию  $d$  и из блоков со звеньями  $l$ -конфигурации. Очевидно, такое положение реализуется при полимеризации окиси пропилена — мономера, содержащего асимметрический атом углерода. Согласно работе Прайса<sup>44</sup>, изучившего эту реакцию, имеются два типа катализаторов. Реакция, катализируемая NaOH, приводит к хаотично построенному полимеру, так как в этой системе  $k_{изо} \sim k_{синд}$ , тогда как гетерогенный катализатор, описанный в патенте Доу<sup>45</sup>, позволяет получить рацемическую смесь полимеров, имеющих конфигурацию  $l$  и конфигурацию  $d$ . Очевидно, что оба катализатора образуют только чистый  $d$  полимер, если для реакции взят чистый  $d$  мономер и тогда образуется оптически активный полимер.

Другой пример асимметрического синтеза при полимеризации был недавно описан в работе Береджика и Шуерха<sup>46</sup>. Исходя из метакриловой кислоты, этирифицированной оптически активным спиртом, авторы направляли полимеризацию так, что одна конфигурация вновь образующегося асимметрического атома углерода, становилась несколько более выгодной, чем другая. Однако оказалось, что в гомополимере соответствующие углеродные атомы не асимметричны, но скорее псевдоасимметричны, и, следовательно, если даже в полимерной цепи поддерживают определенную конфигурацию, то образующийся полимер остается все же оптически неактивным (см. Фриш, Шуэрх и Шварц)<sup>41</sup>. Для того чтобы получить оптически активный полимер, Береджик и Шуэрх применили следующий прием. Они синтезировали сополимер с чередующимися звеньями из оптически активного мономера и малеинового ангидрида, и такой полимер содержал в действительности асимметрические атомы углерода, локализованные вдоль цепи. После отщепления оптически активного спирта оставался полимер, обладавший хотя и незначительной, но вполне измеримой оптической активностью\*. Этим было доказано влияние оптически активного заместителя в мономере на преимущественное образование одной из конфигураций полимера.

Изучение полимеризации бутадиена и изопрена приводит нас к рассмотрению другого вопроса, связанного с конфигурацией полимера. Мономер может присоединяться либо в положение 1,2 или в положение 1,4 (для изопрена есть также возможность 3,4-присоединения). Кроме того, в случае 1,4-присоединения могут возникнуть *цикло*- и *транс*-конфигурации. Известно, что при правильном подборе катализатора и условий полимеризации, процесс может протекать с образованием высокостереоспецифического полимера, а именно только 1,4-*цикло*, или целиком 1,4-*транс*, полностью 1,2 изотактического, или же чистого 1,2 синдиотактического полимеров.

Выше было показано, что в ионной или координационной полимеризации существует несколько типов растущих концов полимера, находящихся в равновесии друг с другом. Реакционная способность и

\* К счастью, оптическая активность полимера, получившегося после удаления активного заместителя, была противоположного знака, чем у исходного полимера. Следовательно, наблюдаемый эффект не мог быть вызван присутствием следов спирта, оставшихся после гидролиза.

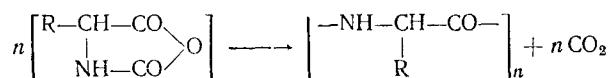
селективность каждого типа концевых групп может быть различной, и в связи с динамическим характером равновесия растущие концы типа А могут превращаться в тип В и продолжать свой рост вплоть до наступления сбыва. Подобное явление, вероятно, происходит при анионной полимеризации метилметакрилата в смеси двух растворителей — углеводорода и эфира. Как уже было упомянуто, проведение реакции в эфире способствует образованию синдиотактической конфигурации, тогда как, если растворителем является углеводород, то образуется преимущественно изотактический полимер<sup>43</sup>. Когда реакцию проводят в смеси этих двух растворителей, то не только не образуется полимер одного из этих типов, но даже не получается их смесь<sup>43</sup>. Объяснение такого поведения в смешанном растворителе заключается в том, что присутствуют два растущих центра. Один из них, обозначим его через А, хорошо сольватирован молекулами эфира и потому благоприятствует образованию синдиотактической конфигурации, в то время как другой центр В слабо сольватирован углеводородом, что способствует образованию изотактической конфигурации. Но так как А и В находятся в динамическом равновесии, то синдиотактическая полимеризация, инициированная А, будет продолжаться как изотактическая, когда А превратится в В. В результате такой полимеризации получится блок-полимер, состоящий из синдиотактических и изотактических блоков. Последние будут построены целиком из *d* звеньев или целиком из *l* звеньев.

Стереоспецифические центры редко совершенно специфичны. Энзимы являются одним из немногих примеров, где достигается почти полная стереоспецифичность. Так как различные способы присоединения, вероятно, отличаются по величине энергии активации, то следует ожидать большей однородности в строении при понижении температуры. Этот вывод обычно подтверждается опытом, хотя иногда наблюдается обратная зависимость, например, стереоспецифические катализаторы, способствующие образованию исключительно *cis*-полибутадиена, при низких температурах образуют полимер с еще большим содержанием *cis*-формы, тогда как катализаторы, вызывающие образование *trans*-полибутадиена, оказываются более стереоспецифичными при повышении температуры (в определенном интервале температур)<sup>47</sup>. Возможно, что такое поведение может быть объяснено следующим механизмом. В системе имеются два растущих центра, находящиеся в равновесии друг с другом, например, центр, содержащий ассоциированную ионную пару, которая диссоциирует на изолированные ионы, причем степень диссоциации растет с повышением температуры. Если первый центр имеет малую избирательность, а второй — высокую в отношении образования *trans*-полимера, то повышение температуры приведет к увеличению содержания в продукте полимеризации *trans*-формы.

Все эти примеры объясняют, почему при ионной и координационной полимеризации наблюдается такое разнообразие явлений. Необходимо понять причину, следствием которой являются те или иные особенности поведения данного центра, например, почему диссоциация с образованием свободных ионов приводит к одному, а не к другому изменению реакционноспособности и избирательности, и далее следует уяснить, каким образом изменения в сольватной оболочке сказываются на поведении растущего центра. Все эти вопросы еще невыяснены и требуются дальнейшие глубокие исследования.

Полимеризация N-карбоксиангидрида аминокислот в полипептиды может служить примером другой интересной реакции, отличающейся рядом необычных особенностей. Эта реакция изучалась и до сих пор еще изучается многими учеными и недавно полученные результаты чрезвычайно интересны и заслуживают подробного обсуждения.

Полимеризация N-карбоксиангидридов аминокислот описывается следующим общим уравнением:



Реакция может быть инициирована основными реагентами, например первичными, вторичными и третичными аминами, а также такими сильными основаниями, как  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . Последние при благоприятных условиях приводят к образованию высокомолекулярного продукта, степень полимеризации которого достигает тысячи. Образующийся высокомолекулярный полипептид имеет конфигурацию  $\alpha$ -спиралей. Кинетика полимеризации, инициированная сильными основаниями, подробно изучена Блутом с сотрудниками<sup>48</sup>. Скорость роста олигомера при этой реакции очень сильно отличается от скорости роста высокомолекулярного полимера.

Обычно считают, что константа скорости роста не зависит от степени полимеризации. Это верно только для тех случаев, когда степень полимеризации высока, так как тогда окружение активного конца полимерной цепи сохраняется при ее удлинении. Если же речь идет о димере, вырастающем в тример, или о тримере, превращающемся в тетramer, то в этих случаях можно ожидать заметной разницы в значениях константы скорости роста, по сравнению с  $k_p$  для молекулы полимера значительной длины. Я полагаю, однако, что даже в этом случае различие в  $k_r$  мало, так как имеется лишь незначительное взаимодействие между растущим концом молекулы и теми ее участками, которые отделены от него тремя или большим числом атомов углерода. Наиболее простой проверкой такого предположения явилась бы применимость для этого случая простой схемы сополимеризации.

Однако может возникнуть совершенно иное положение, если в процессе роста полимер приобретает форму спиралей. В этих условиях  $n$ -ое звено полимерной цепи (где  $n$  — число молекул мономера, приходящихся на виток спирали), действительно окажется ближайшим соседом растущего конца полимерной молекулы, и, если они сильно взаимодействуют друг с другом, природа  $n$ -ого звена может оказывать значительное влияние на скорость полимеризации. Естественно, что спираль не может образоваться при степени полимеризации, меньшей  $n$ , и для того, чтобы образовалась устойчивая спираль, требуется, чтобы соединились по меньшей мере  $2n$  молекул мономера. Поэтому растущая молекула должна иметь некоторый минимальный размер, прежде чем ее активный конец приобретает постоянные характеристики, которые затем сохраняются в полимере с длинной цепью. Из опытов Блута следует, что такая полимерная молекула растет гораздо быстрее, чем низкомолекулярный полипептид. Эти рассуждения способствуют пониманию кинетических результатов, полученных автором.

Взаимодействие, приводящее к образованию спиралей, может быть причиной и других явлений. Например, применяя подходящий растворитель и работая при соответствующей температуре, можно разрушить спираль и вызвать образование беспорядочного клубка. Такое изменение строения может сильно отразиться на скорости полимеризации, и если оно происходит внезапно в узком интервале температур (или при незначительном изменении состава растворителя), то скорость реакции будет прерывистой функцией температуры (или состава растворителя). Может быть также найдена система, в которой равновесие между беспорядочным клубком и спиралью будет существовать в широкой области температур. Если скорость роста клубка меньше,

чем спирали и если повышение температуры благоприятствует образованию клубка, то реакция роста может иметь кажущуюся отрицательную энергию активации.

Структура цепи, определяющаяся тем, образуется ли спираль или беспорядочный клубок, может оказывать влияние не только на скорость, но также и на стереоспецифичность растущего полимера. Например, представляется вероятным предположение о том, что при обычной виниловой полимеризации образование спиралей может предопределить определенное пространственное строение цепей, скажем, изотактических, в то время как в растущем клубке любое пространственное расположение звеньев в цепи, примерно, равновероятно. Для образования спиралей требуется взаимодействие между сегментами полимера и это внутримолекулярное взаимодействие усиливается плохими растворителями, особенно такими, которые осаждают полимер.

Эти идеи могут быть использованы для объяснения интересных результатов, недавно полученных Виллиамсом и др.<sup>49</sup>. Эти авторы наблюдали образование кристаллического полистирола в том случае, когда реакцию инициировали трифенилметилкалием (или другими калийорганическими соединениями) в гексановом растворе, тогда как при проведении реакции в бензоле образуется аморфный полимер. Катализатор растворим в бензоле и нерастворим в гексане, и в цитированной выше работе высказано предположение о том, что причиной указанного различия является гетерогенность катализатора. Хотя такое толкование и возможно, однако может быть предложено и другое объяснение<sup>50</sup>.

В гексане полимер осаждается и поэтому может образоваться спираль, если оказывается, что изотактическое (или синдиотактическое) расположение последовательно повторяется несколько раз. Образование подобной спиралей будет способствовать развитию той же структуры, которая, очевидно, должна быть энергетически более выгодной и поэтому этот процесс приведет к образованию кристаллического полимера. Конечно, природа противосина и растворителя тоже оказывает большое влияние на стереоспецифичность растущего центра. Например, в опытах Виллиамса при полимеризации трифенилметилнатрием кристаллический полимер не образуется, но он получается при инициировании реакции трифенилметилкалием\*. Описаный опыт показывает, что в этом конкретном случае увеличение объема катиона благоприятствует большей стереоспецифичности. Так как эффективный размер иона возрастает при сольватации, то можно ожидать увеличения стереоспецифичности при замене гексана на бензол, который лучше сольватирует ионы. Однако опыты опровергли это предположение и говорят о том, что эффект, вызванный бензолом, обязан не способности сольватировать катионы, а скорее объясняется растворимостью в нем полимера, нарушающей его спиральную структуру.

Хотя предложенное объяснение может оказаться неприменимым к частному случаю, изученному Виллиамсом, оно позволяет осветить интересный вопрос о том, влияет ли осаждение полимера в процессе роста на стереоспецифичность реакции. Для решения этой проблемы требуются проведение дальнейших опытов и тщательное исследование структуры полимеров, образующихся при указанных условиях.

#### IV. РЕАКЦИИ ОБРЫВА

Стадия обрыва полимеризации включает реакцию, которая нарушает активность растущего конца полимерной молекулы и этим при-

\* Трифенилметилнатрий не образует кристаллического полимера даже в гексане, в котором трифенилметилнатрий тоже нерастворим.

водит к прекращению ее роста. Образовавшуюся молекулу полимера часто называют «мертвым» полимером. Если активность растущей цепи передается другой молекуле, то такой процесс рассматривается как передача цепи. Если же молекула полностью теряет свою активность, то это и будет нормальным актом обрыва.

При радикальной полимеризации нормальный обрыв происходит в результате взаимодействия между двумя растущими радикалами. Они либо соединяются друг с другом, либо диспропорционируют. Многие исследователи стремились определить соотношение между числом актов присоединения и диспропорционирования в реакции обрыва. Большинство исследователей столкнулось с обычной трудностью, а именно, с тем обстоятельством, что заключение должно быть сделано путем сравнения величины молекулярного веса полимера, определенного экспериментально, с числом частиц, возникающих из инициатора или из реагента, участвующего в передаче цепи. В связи с тем, что максимальный разброс в экспериментальных результатах не превышает фактора, равного двум, и учитывая экспериментальные трудности в определении среднечисленного значения молекулярного веса, не легко получить данные, которые позволили бы сделать выбор между рекомбинацией и диспропорционированием.

Интересное решение указанной задачи предложил Бэмфорд<sup>51</sup>. При полимеризации был использован инициатор, содержащий карбоксильные группы. Предполагается, что в том случае, когда обрыв происходит в результате диспропорционирования, полимер монофункционален, т. е. в каждой цепи имеется только одна карбоксильная группа. Если же радикалы рекомбинируют, то полимер окажется бифункциональным, т. е. в полимерной цепи будут присутствовать две карбоксильные группы. Полимер, полученный с указанным инициатором, далее реагировал с бифункциональным реагентом, который связывал две карбоксильные группы. В результате этой реакции молекулярный вес монофункционального полимера может возрасти не более, чем в два раза, в то время как в случае бифункционального полимера можно ожидать громадного увеличения молекулярного веса. Таким образом можно отчетливо различить полимеры, образующиеся при диспропорционировании и рекомбинации.

Реакцию обрыва при радикальной полимеризации нельзя предотвратить при нормальных условиях. Это возможно только, если полимеризация инициируется в твердой среде при допущении, что отсутствует передача цепи или если радикалы улавливаются, например, осаждением полимера в процессе их образования. Были использованы оба метода и в действительности обрыв был значительно замедлен или даже полностью предотвращен. Следует, однако, отметить, что такие системы играют незначительную роль при синтезе полимеров обычными приемами.

Обрыв при катионной полимеризации может произойти по одной из следующих трех реакций. Когда противоион может образовать устойчивую связь с ионом карбония, рекомбинация этих двух ионов вызовет обрыв полимерной цепи. Рассмотрим, например, полимеризацию, инициированную HCl. Возможна рекомбинация аниона хлора карбониевым ионом и она приведет к образованию связи C—Cl. И на самом деле, этот процесс может быть настолько быстрым, что при реакции не образуется полимер. Следовательно, чтобы образовался полимер с высоким молекулярным весом, необходимо выбрать систему, в которой рекомбинация ионов затруднена. Сольватация ионов препятствует их рекомбинации и полимер может образоваться даже при инициировании HCl, если реакция проводится в хорошо сольватирующем растворителе — таком, как нитробензол.

Яркой иллюстрацией этого принципа является полимеризация

стирола, инициированная трифторуксусной кислотой, исследованная в наших лабораториях<sup>52</sup>. Прибавление стирола по каплям к трифторуксусной кислоте приводит к моментальной полимеризации (молекулярный вес достигает 20 000—30 000). С другой стороны, при очень медленном прибавлении трифторуксусной кислоты к стиролу полимера не образуется. Сначала эти результаты кажутся парадоксальными. В первом случае небольшое количество мономера вводится в большой избыток инициатора и обычно эти условия благоприятствуют образованию низкомолекулярного полимера, в то время как образуется высокомолекулярный стирол. С другой стороны, во втором опыте, при внесении малого количества инициатора в большой избыток мономера должен был бы получиться высокополимерный материал. Однако в этом случае вообще полимер не образуется! Эти наблюдения находят объяснение, если учесть сольватацию противоиона. В первом случае ион трифторацетата соединен с трифторуксусной кислотой водородной связью, и такая ассоциация делает его менее доступным по отношению к реакции обрыва, а это способствует росту иона карбония. Во втором случае ион трифторацетата плохо сольватирован углеводородом и потому его рекомбинация с ионом карбония не затруднена и реакция обрыва происходит прежде, чем образуется полимер.

Существуют противоионы, например ион  $(BF_3OH)^-$ , которые не могут образовать связи с ионами карбония. Протогенные кислоты, которые образуют такие противоионы, являются в общем лучшими инициаторами катионной полимеризации и дают полимеры более высокого молекулярного веса, чем кислоты предыдущего типа. Обрыв полимеризации, инициируемый такими кислотами, обычно происходит в результате переноса протона от предпоследнего атома углерода растущей цепи к противоиону с одновременной регенерацией кислоты и с образованием связи  $C=C$  на конце цепи. Поэтому допустим, что обрыв будет замедляться по мере увеличения силы кислоты, или другими словами, при уменьшении сродства к протону противоиона. Это, естественно, найдет отражение в величине молекулярного веса соответствующих полимеров.

Можно предвидеть, что этот тип обрыва при катионной полимеризации может быть сведен к минимуму, или даже полностью исключен в случае образования комплекса противоиона с подходящей электроноакцепторной молекулой. Такие опыты проводятся в настоящее время в нашей лаборатории. Если удастся предотвратить обрыв, то окажется возможным синтезировать «живущие» полимеры при инициировании полимеризации карбониевыми ионами.

Третий вид обрыва, который встречается при катионной полимеризации, происходит вследствие перегруппировки активного карбониевого иона в неактивный, который уже не может продолжать рост. Подобные реакции можно в значительной степени избежать, если работать при достаточно низких температурах, их участие заметно выражено лишь в немногих системах.

При анионной полимеризации так же, как и при катионной, обрыв не является бимолекулярной реакцией между двумя растущими цепями. Рекомбинация ионов не может привести к сбыву, так как связь углерод — металл высокополярна, а в случае щелочных металлов полностью ионизирована и во всяком случае весьма реакционноспособна. Мало вероятен обрыв, приводящий к образованию концевой  $C=C$  связи. Такая реакция предусматривает образование гидрида металла, но этот процесс не может быть ведущим. Подобный вид обрыва наблюдается только при высоких температурах и, вероятно, чаще встречается в случае координационной полимеризации, где применяемые металлы менее электроположительны.

При анионной полимеризации обрыв цепи наиболее часто происходит в результате реакции с растворителем или с загрязнениями. Например, анионная полимеризация может быть проведена в жидким аммиаке как растворителе, и тогда переход протона от молекулы аммиака к растущему звеноу нарушает его рост, хотя реакция не прекращается<sup>53</sup> ( $\text{NH}_2^-$ - ион может продолжать рост другой полимерной цепи). Подобным же образом вызывает обрыв и реакция с водой или с любым другим протонодонором. Однако, если реакцию проводить в растворителе, который не реагирует с карбанионами и если полностью исключены загрязнения, то никакого обрыва не наступает, образуются полимерные молекулы, концы которых сохраняют активность, потенциально всегда способные продолжить свой рост. Такие полимеры называют «живущими»<sup>1,2</sup> в противоположность «мертвым» полимерам, образовавшимся в результате актов обрыва.

Отсутствие обрыва, однако, не позволяет получить полимер с бесконечно большим молекулярным весом. В любой полимеризующейся системе всегда имеется конечное количество мономера, и если возникают растущие центры, которые не теряют своей активности, то среднечисленная степень полимеризации задается следующим отношением (количество мономера) / (число растущих концов), если, конечно, принять, что каждая полимерная молекула обладает одним растущим концом. Если же полимерные молекулы имеют по два растущих конца на каждую цепь, то степень полимеризации будет определяться отношением: 2(количество мономера)/(число растущих концов). Формула может быть обобщена и для полимеров, обладающих еще большим числом растущих концов на каждую цепь.

Это соотношение проверялось экспериментально<sup>54, 55</sup> и было показано, что степень полимеризации в системах, содержащих «живущие» полимеры, независима от концентрации инициатора и мономера, а также и от температуры. Если все растущие центры образовались за время, значительно меньшее, чем продолжительность полимеризации, то должно существовать пуассоновское распределение молекулярных весов. Действительно, для образцов полистирола, полученных указанным способом, отношение средневесового молекулярного веса к среднечисленному оказалось близким к единице  $M_w/M_n = 1,04$ .

Следует здесь упомянуть о другом методе синтеза монодисперсных полимеров, который был предложен Циммом<sup>56</sup>. Эмульсионную полимеризацию инициировали прерывистым освещением. Второй световой импульс вызывал обрыв полимера, инициированного первым импульсом, и одновременно начинал новые цепи, которые обрывались при третьем импульсе, и так далее. Полимерные молекулы растут в интервале между двумя вспышками. Этот метод особенно полезен для получения высокомолекулярного продукта, хотя последний и загрязнен небольшими количествами низкомолекулярного полимера.

Отсутствие обрыва открывает множество интересных возможностей. Например, хотя реакция обрыва отсутствует, «живущие» полимеры могут быть «убиты» введением подходящих веществ. Конечно, существует множество подобных реагентов, которые могут быть использованы для обрыва цепи, и это открывает возможности получения полимеров с заданными концевыми группами. Например, добавление воды или другого донора протона вызывает появление атома водорода на конце полимерной молекулы, при добавлении двуокиси углерода на конце цепи образуется карбоксильная группа, окись этилена является источником появления гидроксильной группы, а добавление сероуглерода дает тиокарбоксильную группу.

Такие реакции, в частности, полезны, если образуется полимер с двумя (или более) «живущими» концами, так как тогда может образоваться бифункциональный (или полифункциональный) полимер,

которым удобно воспользоваться для синтеза блок-полимеров или для реакций конденсации. Уже получены интересные образцы подобных материалов, причем плодотворность этой техники подтверждается тем, что удается изготовить блоки, одинаковые по размеру. Легко может быть также решена проблема изучения влияния концевых групп на термодинамические, гидродинамические и механические свойства полимеров. Партия «живущих» полимеров может быть разделена на несколько порций, каждую из которых «убивают» разными реагентами. Так, получают полимеры, имеющие одинаковый состав, молекулярный вес, а также молекулярно-весовое распределение, отличающиеся друг от друга только характером концевых групп. Поэтому сравнение свойств таких полимеров позволяет выявить влияние концевой группы на свойства полимера. Применяя указанный прием, мы нашли, что те полимеры, на концах молекул которых находятся группы  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ , значительно сильнее ассоциированы, чем полимеры, содержащие в качестве концевой группы  $\text{Ph}-\text{CH}_2^-, \text{Na}^+$ . Еще сильнее ассоциированы полимеры с концевой группой  $-\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ <sup>57</sup>. Аналогичным образом мы могли обнаружить внутри- и межмолекулярное взаимодействие в полимерах, содержащих по две карбоксильные группы в цепи<sup>58</sup>.

«Живущие» полимеры позволяют также синтезировать блок-полимеры по заданной модели. Следующий пример наглядно поясняет эту идею. Мы нашли, что «живущий» полистирол продолжает расти при добавлении бутадиена, а «живущий» полибутадиен присоединяет мономер стирола. Полимеризация этих двух мономеров может быть проведена так, как это показано на рис. 3.

Реакцию можно осуществить различными путями. Эквимолекулярные количества стирола и бутадиена содержатся в контейнерах I и II, а инициатор находится в реакторе R. Сначала вводится стирол и после полной полимеризации его добавляется бутадиен. Полученный полимер состоит из двух одинаковых блоков — стирольного и бутадиенового, т. е.



Опыт можно повторить и иначе, т. е. так, чтобы прибавить только половину стирола и половину бутадиена, затем вновь добавить оставшийся стирол и потом остаток бутадиена. Полученный продукт будет иметь тот же состав и тот же молекулярный вес, как и предыдущий, но он будет отличаться распределением мономеров, а именно:



В опыте, в котором взята четвертая часть исходного стирола и добавлена четвертая часть бутадиена и т. д., получим полимер такого состава:



Таким образом, можно приготовить целый ряд полимеров, одинаковых по составу и молекулярному весу, но с различным распределением мономеров в цепи. Далее можно изучить их свойства в зависимости от изменения порядка распределения мономеров в молекуле полимера.

Блок-полимеры образуются не только из мономеров углеводородов. Например, «живущий» полистирол инициирует полимеризацию метилметакрилата и при этом получается блок-полимер, состоящий из обоих

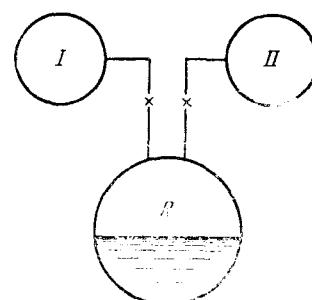
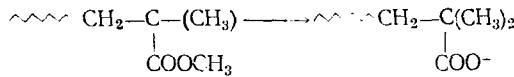


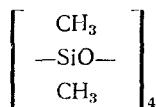
Рис. 3.

названных веществ<sup>59</sup>. Метилметакрилат относится к классу мономеров, которые можно назвать мономерами «самоубийцами». Они полимеризуются как при инициировании карбанионами, так и путем переноса электрона. Стадия роста протекает очень быстро, но в конце концов наступает обрыв цепи. Вероятно, реакционноспособный карбанион реагирует с метильной группой эфира следующим образом



и образуется устойчивый ион, который уже не способен продолжать реакцию роста. В связи с тем, что в случае инициатора анионного типа реакция роста протекает очень быстро, можно легко достигнуть полного превращения метилметакрилата в полимер, но в течение нескольких секунд после завершения реакции продукт теряет реакционную способность и добавление новой порции мономера уже не приводит к дальнейшей полимеризации.

Окись этилена и ее аналоги — циклические силиконы, подобные



относятся к другому интересному классу мономеров, полимеризация которых может быть осуществлена без обрыва. Этот классический пример полимеризации без обрыва известен уже давно.

Полимеризация подобных мономеров может инициироваться или в результате перехода электрона или же сильными основаниями. Их присоединение к «живущему» полистиролу или к полибутадиену приводит к образованию соответствующих блок-полимеров, как это и было показано в нашей работе<sup>60</sup>. Такие блок-полимеры содержат полистирол, за которым следует окись этилена, но не обратно, ввиду того, что  $\text{CH}_2\text{O}^-$ -ион недостаточно реакционноспособен, чтобы инициировать полимеризацию стирола, тогда как анион полистирола способен вызвать полимеризацию окиси этилена. Тем не менее, полиблок-полимер может получаться при инициировании полимеризации окиси этилена, например, посредством «живущего» полистирола, обладающего двумя активными концами, с последующей конденсацией образовавшегося терблок-полимера посредством диизоционата или другого подходящего реагента.

Акриламиды являются другим интересным классом мономеров<sup>61</sup>. Их анионная полимеризация инициируется сильными основаниями, например амидами. Растущая цепь содержит группу  $-\text{CH}_2-\text{CH}^--\text{CO}-\text{NH}_2$  и внутримолекулярный переход протона успешно конкурирует с ростом карбаниона. Так как перегруппировка:

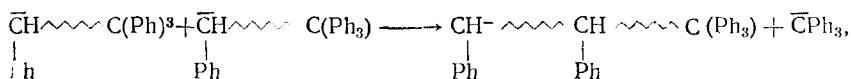


совершается очень быстро, присоединение происходит к иону  $\text{NH}^-$ , а не к карбаниону. Образующийся полимер является полиамидом типа найлона.

Наконец, следующий интересный пример анионной полимеризации наблюдался в нашей лаборатории. Анионная полимеризация стирола в тетрагидрофурановом растворе протекает очень быстро, полимеризация полностью заканчивается за несколько секунд. Полимеризация, инициированная трифенилметилнатрием, по-видимому, тоже протекает быстро, несмотря на то, что трифенилметилнатрий — слабый инициатор. Этот процесс медленного инициирования дает продукт с более высоким молекулярным весом, чем можно ожидать из отношения моно-

мер/катализатор, так как только часть катализатора в действительности реагирует. Однако быстрая реакция сопровождается медленным процессом, во время которого вязкость раствора постепенно увеличивается до тех пор, пока не образуется твердая масса. Этот процесс продолжается от получаса до часа, причем красный цвет раствора «живущего» полимера остается неизменным. Молекулярный вес конечного продукта имеет величину порядка  $10^6$ — $10^7$ .

Эти экспериментальные результаты показывают, что стирол, находящийся первоначально в растворе, полностью полимеризуется в течение нескольких секунд, но что образовавшийся полимер затем медленно полимеризуется далее и поэтому повышается молекулярный вес и вязкость. Такое явление можно объяснить следующим образом. Исходный «живущий» полистирол состоит из цепей, на одном конце которых имеется трифенилметильная группа, а на другом — бензильный карбанион, и поэтому возможна такая реакция:



т. е. отрицательно заряженный бензильный ион заменяет трифенилметильную группу и образуется анион трифенилметила. Большая устойчивость последнего иона, по сравнению с первым, приводит к процессу все большего и большего укрупнения молекул полимера.

Отсутствие обрыва при полимеризационных процессах имеет и другое важное последствие. Рост представляет собой реакцию  $P_n + M \rightarrow P_{n+1}$  и по принципу обратимости должна идти обратная реакция, т. е.  $P_{n+1} \rightarrow P_n + M$ . Ввиду того, что отсутствует обрыв, система должна со временем достигнуть равновесного состояния, при котором концентрация мономера задается уравнением  $P_n + M \rightleftharpoons P_{n+1}$ . Следовательно, константа равновесия и все другие термодинамические функции, характеризующие систему мономер — полимер, определяются при помощи простых измерений равновесной концентрации мономера при различных температурах.

Этот метод был впервые применен Мак-Кормиком<sup>62</sup>, Байутером и Ворсфолдом<sup>63</sup> к системе  $\alpha$ -метилстирол/поли- $\alpha$ -метилстирол, и были определены свободная энергия, энтропия и теплота полимеризации, а также предельная или «потолочная» температура (ceiling temperature), т. е. температура, выше которой полимеризация не происходит. Аналогичные исследования для системы стирол — полистирол проведены в нашей лаборатории.

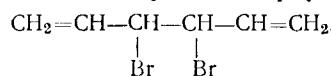
Междуд мономером и «живущим» полимером устанавливается подвижное равновесие и распределение молекулярных весов полимера будет изменяться с течением времени вплоть до достижения равновесного распределения. Это особый процесс, при котором остается постоянным как количество полимера, присутствующего в системе, так и значение его среднечисленного молекулярного веса. Это означает также, что число полимерных молекул в растворе остается постоянным, хотя средневесовой молекулярный вес изменяется со временем. Браун и Шварц<sup>64</sup> показали, что после достижения равновесия молекулярно-весовое распределение является «наиболее вероятным» и авторы подробно рассмотрели также и кинетику приближения системы к равновесному распределению.

Методы получения «живущих» полимеров позволили достичь однородности полимеров во многих системах, где обычно преобладает случайное распределение. Общепринятые методы полимеризации дают продукт с некоторым распределением по молекулярным весам, тогда как методика получения «живущих» полимеров приводит к образованию практически монодисперсных систем. (Как указывалось раньше,

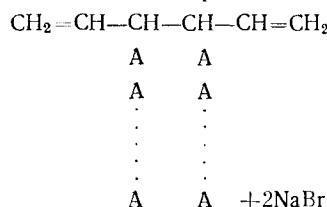
были получены образцы полистирола с отношением  $M_w/M_n = 1.04$ ). Способ, применяемый для получения полиблок-полимеров, обычно приводит к сбразованию смеси молекул с переменным числом блоков различного размера, часто смешанных с соответствующими гомополимерами. Используя «живущие» полимеры, можно приготовить монодисперсный материал, где каждая полимерная молекула состоит из одинакового числа блоков, каждый из которых имеет определенный размер, причем они расположены в соответствии с заданной моделью. Кроме того, полностью исключается образование гомополимера. Особые приемы могут быть использованы для получения звездообразных полимеров, т. е. молекул, обладающих несколькими ветвями, исходящими из общего центра. Такой полимер полидисперсен, а ветви имеют разный размер и обычно образуется смесь молекул, обладающих различным числом ветвей. Применяя «живущие» полимеры, удается получить полимеры, имеющие форму звезды, в которых все ветви одинакового размера. Существует много возможных вариантов синтеза таких полимеров, из них рассмотрим в качестве иллюстрации следующие два примера. Приготавливают соединение  $C(C_6H_4Li)_4$ , которое служит инициатором полимеризации, и очень медленно вводят в реакционный сосуд мономер, чтобы обеспечить одинаковую скорость роста каждой ветви цепи. Таким путем получается полимер, имеющий четыре ветви одинаковой длины, радиально исходящие от общего центра. Полимер в виде звезды можно получить также и на основе монодисперсного «живущего» полимера, имеющего только один активный центр на каждую молекулу, реагирующий со стехиометрическим количеством  $C(CHC)_4$ .

Потенциальные возможности этих методов иллюстрируются следующими опытами.

«Живущие» полимеры, полученные из мономера А, обладающего одним активным концом на каждую молекулу, реагируют с



Это приводит к образованию полимера \*



Полимер превращают в тетрабромид и последний реагирует с другим «живущим» полимером, приготовленным из мономера В. Таким путем получается полимер в форме звезды, две ветви которого состоят из молекул А и четыре ветви состоят из молекул В. Каждая ветвь А и каждая ветвь В имеет одинаковый размер, обусловленный условиями опыта.

Когда монодисперсные «живущие» полимеры, обладающие двумя активными концами на каждую цепь, реагируют с эквимолекулярным количеством  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ , то образуется длинный полимер



в котором  $\text{CH}=\text{CH}$  группы регулярно расположены вдоль цепи на определенном расстоянии один от другого. Эти группы могут реагировать

\* Изолированная двойная связь не реагирует с «живущими» полимерами.

с HBr или с Вг<sub>2</sub>, образуя реакционные центры, которые способны вновь вступать в реакцию с другим монодисперсным «живущим» полимером, приготовленным из мономера В и имеющим только один активный конец цепи. Указанным способом можно синтезировать граffitiполимер с ответвлениями, расположенным на одинаковых расстояниях вдоль основной цепи, причем каждая ветвь имеет равную длину.

Суммируя изложенные соображения, можно сказать, что техника «живущих» полимеров позволяет получать однородные полимеры, регулярно построенные, заданной формы, в то время как обычные методы синтеза приводят к образованию полимеров случайного размера и структуры. Легко видны преимущества подобной упорядоченности

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Nature, **178**, 1168 (1956).
2. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
3. K. F. O'Driscoll, R. J. Boudreau, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **31**, 115 (1958).
4. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **31**, 123 (1958).
5. C. Walling и др., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1537 (1948).
6. N. D. Scott и другие, там же, **58**, 2442 (1936).
7. K. Ziegler, K. Bähr, Ber., **61**, 253 (1928) и последующие работы.
8. А. Абкин, С. Медведев, Trans. Faraday Soc., **32**, 286 (1936) и др.
9. S. Weissman и другие, Science, **117**, 534 (1953).
10. D. E. Paul, D. Lipkin, S. J. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
11. N. D. Scott, Am. пат. 2181711 (1939).
12. M. Ladacki, M. Szwarc, неопубликованные данные.
13. R. G. Beaman, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3115 (1948) и др.
14. G. Hoytink, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, **74**, 1525 (1956).
15. K. Ziegler и другие, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
16. G. Natta, XVI Congr. Pure and Appl. Chem., Paris, 1957, стр. 21; Chem. a. Ind. (Milan) **37**, 6 (1955).
17. F. Eirich, H. F. Mark, J. Colloid. Sci., **11**, 748 (1956).
18. A. V. Tobolsky, Am. Scientist, **45**, 34 (1957).
19. J. K. Stille, Chem. Rev., **58**, 541 (1958).
20. C. E. Schildknecht, Ind. Eng. Chem., **50**, 107 (1958).
21. C. E. Bawn, неопубликованные результаты.
22. F. Patat, H. Sipp, Angew. Chem., **70**, 496 (1958).
23. A. V. Tobolsky, и другие, J. Am. Chem. Soc., **75**, 755 (1953).
24. S. H. Pinner, и другие, J. Am. Chem. Soc., **1958**, 1274.
25. S. H. Pinner, R. Worall, Duke, Investments Research Labs., Report № 47, 1958.
26. J. Fuzukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, J. Polymer Sci., **26**, 234 (1957).
27. J. L. Fordham, C. L. Sturm, J. Polymer Sci., **33**, 503 (1958).
28. P. H. Plesch и другие, Proc. Chem. Soc., **1958**, 117.
29. C. Walling, Free Radicals in Solution, Wiley, New York, 1957.
30. G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2977 (1957).
31. A. A. Коротков, Intern. Union Pure and Appl. Chem., Prague, 1957.
32. S. Winstein, Experientia, Suppl., **11**, 137 (1958); J. Am. Chem. Soc., **78**, 2763 (1956) и последующие работы.
33. A. G. Evans, и другие, Trans. Faraday Soc., **47**, 711 (1951); **50**, 568 (1954).
34. M. Szwarc, J. Polymer Sci., **13**, 317 (1954).
35. H. W. Melville, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **11**, 299 (1953).
36. H. N. Friedlander, K. Oite, Ind. Eng. Chem., **49**, 1885 (1957).
37. J. Waltcher, J. Polymer Sci., **14**, 411 (1954).
38. M. Letort, и другие, C. r., **224**, 50 (1947).
39. J. F. Brown, D. M. White, Abstr. of Am. Chem. Soc. Meeting, San Francisco, April 1958.
40. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
41. H. L. Frisch, C. Schuerch, M. Szwarc, J. Polymer Sci., **11**, 559 (1953).
42. J. L. Fordham, G. H. McCain, Abstr. of Am. Chem. Soc. Meeting, San Francisco, April, 1958.
43. T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768 (1958).
44. C. C. Price, M. Osgan, R. E. Hughes, C. Shamberian, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2646 (1956).
45. Dow Chemical Co., Am. пат. 22706181 (1955).
46. N. Beredjick, C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2646 (1956).
47. Phillips Petroleum Co., Research Center, частное сообщение.
48. M. Idelson, E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2387 (1958).

49. J. F. R. Williams, и другие, *J. Org. Chem.*, **25**, 638 (1958).
50. M. Szwarc, *Chem. & Ind.*, 1958.
51. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *Nature*, **176**, 78 (1955).
52. J. J. Throssel, S. P. Sood, M. Szwarc, V. Stannett, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1122 (1956).
53. W. Higginson, N. Wooding, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 761.
54. H. Brody, M. Ladački, R. Milkovitch, M. Szwarc, *J. Polymer. Sci.*, **25**, 27 (1957).
55. R. Waack и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2026 (1957).
56. B. H. Zimm и другие, *J. Polymer Sci.*, **25**, 27 (1957).
57. H. Brody, D. H. Richards, M. Szwarc, *Chem. & Ind.*, 1958, 1473.
58. R. Waack, M. Szwarc, неопубликованные результаты.
59. A. Rembaum, M. Szwarc, *J. Polymer Sci.*, **22**, 189 (1956).
60. D. H. Richards, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, (в печати).
61. D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlock, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3760 (1957).
62. H. W. McCormick, *J. Polymer Sci.*, **25**, 488 (1957).
63. S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Polymer Sci.*, **26**, 299 (1957).
64. W. B. Brown, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 416 (1958).