

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Р. Гантмахер и Ю. Л. Спирин

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	629
I. Полимеризация под влиянием воды, спиртов, аминов	630
II. Полимеризация в присутствии щелочных металлов, амидов и органических соединений щелочных металлов	630
А. Полимеризация в присутствии амидов щелочных металлов в жидким аммиаке	631
Б. Полимеризация в присутствии щелочных металлов и их органических соединений	632
III. Особенности полимеризации в присутствии металлического лития и литий-органических соединений	635
IV. Полимеризация в присутствии «алфиновых» катализаторов	639
V. Совместное протекание анионной и радикальной полимеризации в присутствии щелочных металлов	640
VI. Получение полимеров регулярного строения методами анионной полимеризации	642
VII. Совместная анионная полимеризация	644

ВВЕДЕНИЕ

Процессы анионной полимеризации представляют значительный интерес, так как дают возможность осуществлять синтез полимеров с ценными свойствами, например, полимеров регулярного строения — *цикло*- и *транс*-полиизопрена, изотактического полистирола, изотактического и синдиотактического метилметакрилата и др., а также блок-сополимеров.

Катализаторами анионной полимеризации являются вещества основного, электронодонорного характера: щелочные металлы и их амиды, различные металлоорганические соединения, комплексные металлоорганические соединения, магнийорганические соединения и др.

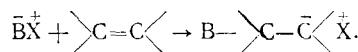
Анионная полимеризация очень реакционноспособных мономеров протекает также под влиянием воды, щелочей, аминов, карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов.

Настоящий обзор в основном посвящен полимеризации под влиянием щелочных металлов и их производных.

Из мономеров наиболее активными в анионной полимеризации являются соединения, содержащие электроотрицательные заместители у углеродного атома при двойной связи: винилиденцианид, нитроэтилен, нитрил акриловой кислоты, метилакрилат, нитрил метакриловой кислоты, метилметакрилат и др.

Процесс анионной полимеризации протекает по ионному механизму, по типу реакций кислотно-основного взаимодействия¹, причем катализаторы или соответственно активные центры являются донорами, а мономеры акцепторами электронов.

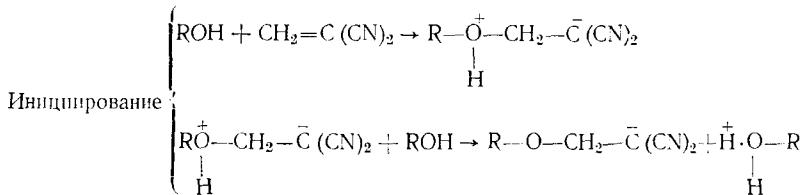
Образование растущего активного центра под влиянием анионных катализаторов (ВХ) протекает согласно реакции:



Образующийся при этом активный центр представляет собой ион трехвалентного отрицательного углерода — карбанион; в малополярных средах в поле карбаниона всегда присутствует положительный противоион, образуя с ним ионную пару.

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОДЫ, СПИРТОВ, АМИНОВ

Очень активные в анионной полимеризации мономеры — винилидендианид, нитроэтилен полимеризуются на холода в присутствии воды, спиртов и аминов^{3, 4}. Предполагаемый механизм полимеризации представлен схемой:

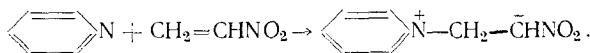


$$\text{Рост цепи } R-O-CH_2-\bar{C}(CN)_2 + nCH_2=C(CN)_2 \rightarrow R-O-[CH_2-C(CN)_2]_{n+1}$$

Жильбер и сотрудники⁵ обнаружили, что полимеризация винилиденцианида происходит в присутствии винилизобутилового эфира, причем винилалкиловый эфир играет в этом случае роль основания, а винилиденцианид — кислоты. При совместном присутствии этих двух мономеров одновременно протекала анионная и катионная полимеризация. Выделялись полимеры двух типов — бензолрастворимый с высоким содержанием винилизобутилового эфира, образовавшийся в результате катионной полимеризации, и нерастворимый в бензole полимер с высоким содержанием винилиденцианида, образовавшийся по анионному механизму. При прибавлении в систему триэтаноламина подавлялась катионная полимеризация и не наблюдалось образование полимера, растворимого в бензole. При введении в систему пятиокиси фосфора ингибировалась анионная полимеризация винилиденцианида.

Полимеризацию нитроэтилена в присутствии пиридина в метилэтилкетоне изучали Вофси и Качальский^{6, 7}. Оказалось, что скорость реакции пропорциональна концентрации пиридина и квадрату концентрации мономера. Молекулярный вес почти не менялся с изменением концентрации мономера, что указывает на наличие передачи цепи на мономере, и не зависел от концентрации катализатора.

Авторы предполагают следующий механизм инициирования:



Этому процессу отвечала отрицательная энергия активации $\sim -1,5 \text{ ккал/моль}$.

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, АМИДОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Полимеризацию ненасыщенных соединений под влиянием металлического натрия наблюдал Каракау⁸ на примере стирола еще в 1878 г. Возможность полимеризации диеновых углеводородов с щелочными металлами впервые установил Кондаков⁹.

В дальнейшем Метьюс¹⁰ и Гаррис¹¹ предложили метод полимеризации диеновых углеводородов с металлическим натрием. Лебедевым¹² был создан метод получения синтетического каучука из бутадиена, с применением металлического натрия в качестве катализатора. Островы-
мисленским¹³ была установлена возможность полимеризации ненасы-

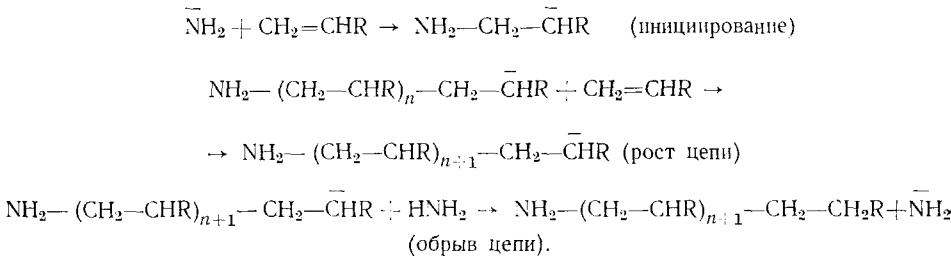
щенных соединений под влиянием натрийорганических соединений. Дальнейшее развитие работ по исследованию закономерностей этих реакций дало возможность выяснить природу этих процессов.

А. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ АМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

При изучении полимеризации различных мономеров с бутилмагний-бромидом и трифенилметилнатрием, Биманом¹⁴ было установлено, что в состав сополимера входят группы, содержащиеся в инициаторе.

Исследования Саундерса и Гаузера¹⁵ и Хиггинсона и Вудинга¹⁶ по полимеризации стирола с амидом калия в жидким аммиаке показали, что в состав каждой полимерной молекулы входит группа NH_2 . Скорость полимеризации стирола была пропорциональна квадрату концентрации мономера и концентрации иона амида. Молекулярный вес полимеров не зависел от концентрации катализатора и был пропорционален концентрации стирола. Значения молекулярного веса, определенные вискозиметрическим и криоскопическим методами, хорошо согласовывались с значениями молекулярного веса, рассчитанными из результатов анализа на содержание азота, исходя из предположения, что в каждую молекулу полимера входит одна группа NH_2 . На основании этих данных был предложен следующий механизм процесса в присутствии амидов щелочных металлов в жидким аммиаке.

Схема 1



Как видно из приведенных данных и схемы, обрыв реакционных цепей происходит в результате отрыва протона от молекулы аммиака с регенерацией катализатора — иона амида.

Из данных по температурной зависимости скорости полимеризации стирола и молекулярного веса полистирола оценивалось значение энергии активации элементарных реакций этого процесса.

$$E = E_i + E_p - E_t - \frac{1}{2} \Delta H \text{ (дисс. } \text{KNH}_2) = 9 \pm 2 \text{ ккал,}$$

где E — общая энергия активации; E_i — энергия активации инициирования; E_p — роста; E_t — обрыва.

Было найдено, что ΔH (дисс. KNH_2) = 0 ± 2 ккал/моль и $E_p - E_t = -(4 \pm 1)$ ккал/моль. Вычитая из значения E эти величины, они получили для энергии активации инициирования E_i значение 13 ± 4 ккал/моль.

С амидами щелочных металлов в жидким аммиаке происходила также полимеризация акрилонитрила метилметакрилата, метакрилонитрила. Бутадиен не полимеризовался в этих условиях, что возможно обусловлено малой его растворимостью в жидким аммиаке.

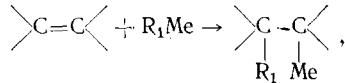
α -Метилстирол и дифенилэтилен не полимеризовались с амидами щелочных металлов в жидким аммиаке, но реагировали с ионом амида с образованием соответствующих карбанионов — раствор приобретал красную окраску.

Из приведенных данных следует, что анионная полимеризация в присутствии протонодонорного растворителя протекает при наличии ре-

акции обрыва молекулярных цепей. Молекулярный вес полимеров в таких системах пропорционален концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора.

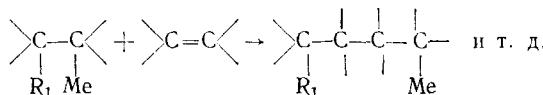
Б. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
И ИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

При исследовании продуктов взаимодействия металлоорганических соединений с ненасыщенными молекулами Циглер и Бер¹⁷ пришли к заключению, что металлоорганическое соединение присоединяется к двойной связи по схеме:



где Me — щелочной металл.

Полимеризация рассматривалась или как процесс последовательного вхождения мономера в металлоорганическое соединение по связям R₂—Me путем присоединения R и Me к двойной связи ненасыщенного соединения:



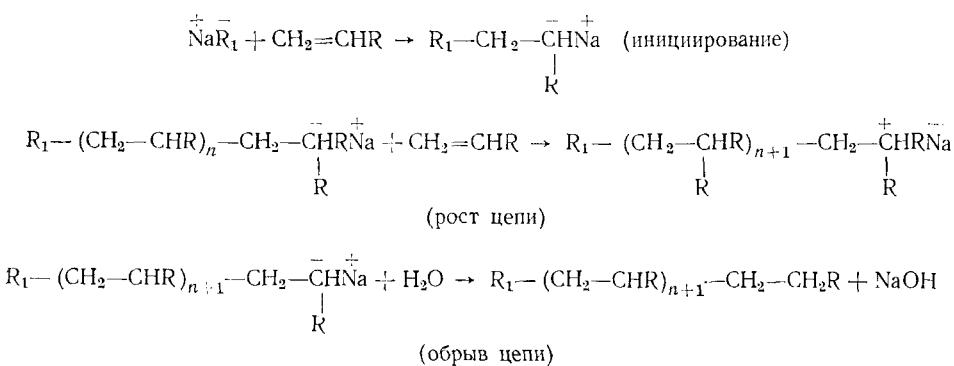
Было показано, что в результате такого процесса образуется высокомолекулярное металлоорганическое соединение.

Анализируя свои данные и данные работ Шенка²¹, авторы пришли к заключению, что полимеризация в присутствии щелочных металлов протекает аналогичным образом — первичное металлоорганическое соединение образуется путем присоединения натрия к ненасыщенной молекуле.

Дальнейшие исследования показали, что полимеризация ненасыщенных соединений с щелочными металлами и с металлоорганическими соединениями щелочных металлов в полярных растворителях протекает по анионному механизму, т. е. активный центр в этих условиях представляет собой ионную пару R⁺Me⁻, или свободный карбанион.

Элементарные реакции такого процесса на примере натрийорганического катализатора приведены в схеме 2.

Схема 2



Обрыв цепей имеет место в присутствии протонодонорных соединений или молекул типа RX (где X=Cl, Br, J, OH и др.). Возможны также реакции переноса цепи:

* Методы синтеза и свойства этих соединений описаны в ряде монографий^{18, 19, 20}.



Из приведенной схемы видно, что строение активного растущего центра мало отличается от строения исходного металлоорганического соединения. Меняется лишь строение органического радикала, связанного с металлом. В зависимости от природы радикала исходного металлоорганического соединения скорость инициирования может быть меньше, равна или больше скорости роста цепи. Например, при полимеризации стирола в присутствии трифенилметилнатрия скорость инициирования меньше скорости роста цепи^{22, 23}, так как при реакции инициирования осуществляется переход от более стабильного к менее стабильному карбаниону.

Влияние строения радикала в натрийорганическом соединении на его инициирующую способность изучали Вудинг и Хиггинсон¹. Было показано, что инициирующая способность изученных металлоорганических соединений в большинстве случаев возрастала с ростом основности радикала.

Интересной особенностью полимеризации с металлоорганическими катализаторами является то, что в определенных условиях рост молекулярной цепи можно продолжать до полного исчерпывания мономера в системе. Этот тип полимеризации без обрыва молекулярных цепей можно осуществлять при отсутствии обрывающих цепь примесей, в растворителях с низкой протонодонорной способностью, вследствие относительно низкого значения скорости реакции передачи цепи для ряда мономеров (по сравнению со скоростью роста цепи). В таких системах молекулярный вес полимеров возрастает во времени и можно получить очень высокомолекулярные металлоорганические соединения со щелочным металлом в виде концевой группы, обладающие сравнительной монодисперсностью^{24, 25}.

Молекулярный вес определяется соотношением M/c , где M — количество заполимеризовавшегося мономера в г, c — количество молей катализатора.

Если при исчерпывании одного мономера ввести другой, то можно получить так называемые блок-сополимеры. Такая особенность металлоорганических соединений образовывать так называемые «живущие» полимеры известна при полимеризации ряда мономеров с литийалкилами^{26, 27, 28}, а также при полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии натрийорганических соединений²⁹.

Поль, Липкин и Вейсман³⁰ показали, что металлический натрий с ароматическими углеводородами дает окрашенные растворимые комплексы состава 1:1, которые состоят из отрицательного ароматического углеводородного иона и иона Na^+ .

Отрицательный углеводородный ион таких соединений действует как передатчик электрона.

Шварц и сотрудники^{29, 31} исследовали полимеризацию различных мономеров в присутствии комплексов α -натрия с нафталином в тетрагидрофуране.

Предполагается, что в присутствии ненасыщенных соединений с сопряженными связями электрон переходит от нафталина к ненасыщенному соединению с образованием ионо-радикала $\cdot \text{CH}_2 - \text{C}\ddot{\text{H}}\text{R}$.

При низких температурах они быстро димеризуются — радикалы рекомбинируются и в системе появляется растущий бианион. Если полимеризацию проводить в чистых условиях (в отсутствие влаги, кислорода), то процесс протекает до исчерпывания мономера. Было показано, что молекулярный вес образующихся полимеров равен количеству мономера, деленному на половину количества молей катализатора (2 молекулы катализатора расходуются на образование одной молекулярной цепи). Такую зависимость для молекулярного веса наблюдали Шварц и сотрудники при полимеризации стирола²⁴, бутадиена и изопрена³¹ с натрий-нафталиновым комплексом в тетрагидрофуране. Этим методом были получены блок-сополимеры путем последовательного введения различных мономеров и исчерпывающей полимеризации каждого компонента.

Кинетика полимеризации в присутствии щелочных металлов мало изучена.

Первые исследования кинетики анионной полимеризации были проведены Абкиным и Медведевым³² на примере газофазной полимеризации бутадиена с металлическим натрием. Исходя из полученных данных авторы пришли к заключению, что эта реакция является цепным катализитическим процессом. Скорость полимеризации бутадиена возрастила по мере растворения натрия — перехода его в натрийорганическое соединение. С исчерпыванием металлического натрия процесс становился стационарным и скорость реакции зависела от процесса диффузии мономера в полимер, причем при замораживании и размораживании системы, а также при последовательной откачке и введении бутадиена скорость сохраняла постоянное значение; это указывает на то, что в этих условиях преобладающее значение имел анионный процесс. Энергия активации полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия по данным авторов составляла 12 500 ккал/моль.

Вследствие очень высоких скоростей полимеризации мономеров с натрий- и калийорганическими соединениями в присутствии полярных добавок (эфир, амин) исследование кинетики этих процессов затруднено. Мамонтовой, Абкину и Медведеву³³ удалось исследовать кинетику полимеризации бутадиена в эфирном растворе с α -кумил-калием при проведении реакции при низких концентрациях бутадиена (дозировка из газовой фазы). Энергия активации этого процесса 7500 ккал/моль.

Кинетические исследования полимеризации α -метилстирола с натрий-нафталиновым комплексом в растворе тетрагидрофурана проводили Восфолд и Биутер³⁴. Скорость этого процесса была относительно низкой вследствие малой реакционной способности α -метилстирола в анионной полимеризации. Исследования проводились в области температур ниже 0°, так как при более высокой температуре в значительной степени происходит деполимеризация полимера α -метилстирола. Авторы предварительно изучали равновесие мономер — полимер ($P + M \rightleftharpoons P_i + 1$) и этой системе при различных температурах и оценили тепловой эффект и изменение энтропии для этой реакции³⁵: $\Delta H = -8$ ккал/моль, $\Delta S = -26,34$ кал/моль/град. Ими было показано, что реакция деполимеризации имеет существенное значение лишь при температурах выше —50°. При —80° реакция деполимеризации не наблюдалась и молекулярный вес полимера определялся соотношением: $M = M_0 / 0,5$ с. Скорость реакции в области температур выше —50° описывалась выражением:

$$-\frac{dM}{dt} = k [c] \{ [M] - [M_p] \},$$

где c — концентрации натрий-нафталинового комплекса, M — концентрация мономера в момент t ; M_p — равновесная концентрация мономера при данной температуре.

Из исследования температурной зависимости оценивалась кажущаяся энергия активации этого процесса $\approx 2-3$ ккал/моль.

Полимеризация в присутствии литийорганических соединений очень своеобразна. Этому типу полимеризации посвящена отдельная глава.

III. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ И ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Интересной особенностью полимеризации мономеров под действием органических соединений щелочных металлов является зависимость строения полимерной цепи и соответственно свойств, получающихся полимеров от природы выбранного катализатора и среды.

Якубчик³⁶ и Коротков³⁷ с сотрудниками на примере полимеризации бутадиена показали, что доля 1,2 структур увеличивается при замене литийалкильных катализаторов натрий- и калийалкильными.

Пиотровский³⁸ и Коротков³⁷ установили, что в присутствии литийалкила доля 1,2 структур в полибутадиене возрастает при переходе от углеводородных растворителей к эфиру и диоксану. Кропачев, Долгоплоск и Николаев^{39, 40} показали, что аналогичное влияние на структуру цепи при полимеризации бутадиена с литийорганическими соединениями в углеводородных средах оказывают небольшие добавки кислорода, спиртов, фенола и диалкилсульфидов.

Тобольский и Роджерс⁴¹ установили, что строение цепи полизопрена при полимеризации его с алкилами и арилами щелочных металлов меняется с изменением природы металла и растворителя и не зависит от строения радикала, связанного с щелочным металлом. В табл. 1 приведены некоторые данные, полученные Тобольским и Роджерсом.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость строения полизопрена от условий полимеризации

Катализатор	Растворитель	%1,2	%3,4	%1,4 цик	%1,4 транс
<i>n</i> -Бутиллитий	<i>n</i> -гептан	0	7	93	0
Литий	»	0	6	94	0
Фенилнатрий	»	8	45	0	47
Бензилкалий	»	10	38	0	52
Литий	триэтиламин	3	45	0	52
<i>n</i> -Бутиллитий	тетрагидрофу- ран	16	54	0	30
Фенилнатрий	»	13	49	0	38
Натрий	»	15	51	0	34
Бензилкалий	»	17	40	0	43

Коротков с сотрудниками³⁷ обнаружили, что состав сополимеров в системе бутадиен — стирол также зависит от природы щелочного металла и среды.

Аналогичную зависимость состава сополимеров от условий полимеризации наблюдали Тобольский, Келей, Одрискол и Роджерс^{42, 43} при сополимеризации изопрена со стиролом и Спирин, Гантмахер и Медведев²⁸ при сополимеризации стирола с α -метилстиролом и изопрена с бутадиеном.

Соответствующие данные приведены в табл. 2

Вельхом²⁶ и Спирином, Гантмахер и Медведевым²⁸ было показано, что скорость полимеризации стирола в присутствии литийалкилов в ароматических растворителях в области концентраций катали-

затора меньших 0,02 моль/л пропорциональна концентрации мономера и катализатора. Молекулярный вес полимеров возрастает с ростом глубины полимеризации («живущие» полимеры) и определяется соотношением M/C , где M — количество мономера в г, а C — количество молей катализатора. При концентрациях $>0,02$ моль/л скорость не зависит от концентрации литийалкила, что объясняется наличием ассоциации молекул катализатора^{44, 45} в этой области концентраций.

ТАБЛИЦА 2
Зависимость состава сополимеров от условий полимеризации

M_1	M_2^*	Катализатор	Растворитель	Исх. состав, мол. % M_1	Состав сополимера, мол. % M_1
Стирол	Бутадиен	<i>n</i> -бутиллитий	Гептан	50	5
То же	То же	То же	Гептан + эфир	50	40
»	»	<i>n</i> -бутилнатрий	Бензол	50	45
»	Изопрен	<i>n</i> -бутиллитий	Бензол	50	14
»	»	То же	Тетрагидрофуран	50	72,4
»	α -метилстирол	Этиллитий	Бензол	16,1	79,6
»	То же	То же	Триэтиламин	16,7	96,45
»	»	Трифенилметил-натрий	Бензол + эфир	16,7	94,7
Изопрен	Бутадиен	Этиллитий	Бензол	50	24,8
То же	То же	То же	Бензол + триэтиламин	50	14,4
»	»	Трифенилметил-натрий	Бензол + эфир	50	13

* M_1 и M_2 — сополимеризующиеся мономеры.

Интересно отметить, что Коротковым, Чесноковой и Трухмановой⁴⁶ при полимеризации изопрена в аналогичных условиях было показано, что скорость реакции не зависит от концентрации литийалкила при значительно более низких его концентрациях, что возможно, обусловлено образованием более прочных ассоциатов в этой системе. Образование «живущих» полимеров изопрена и бутадиена²⁷ наблюдали Коротков и сотрудники при полимеризации этих мономеров с бутиллитием.

Возрастание молекулярного веса с глубиной полимеризации имело место в системе метилметакрилат — бутиллитий при низких температурах⁴⁷.

Из данных по кинетике полимеризации стирола следует, что после небольшого начального периода скорость полимеризации равна скорости роста цепи^{26, 28}.

Энергия активации роста цепи при полимеризации стирола с литийалкилами в углеводородной среде по данным Вельха²⁶ и Спирина, Гантмахер, Медведева²⁸ была 17 и 16 ккал/моль, а предэкспоненты 10^{11} и $5,10^{11}$ л/моль · сек соответственно. В присутствии добавок диэтилового эфира, тетрагидрофурана, триэтиламина скорость полимеризации резко возрастает. При этом наиболее резкое возрастание скорости наблюдается в присутствии тетрагидрофурана. Однако при проведении полимеризации в одинаковых условиях, скорость полимеризации в присутствии литийалкилов значительно ниже, чем для натрийалкилов.

Коротков³⁷ и Одрискол с Тобольским⁴⁸, на основании полученных результатов, пришли к заключению, что одна молекула литийэтила связана координационно с двумя молекулами эфира или тетрагидрофурана. В присутствии эфира скорость возрастала с ростом концентрации эфира даже при наличии очень большого избытка эфира по сравнению с катализатором³⁷.

Согласно данным Спирина, Гантмахер и Медведева²⁸, в присутствии триэтиламина скорость полимеризации стирола при соотношении триэтиламина к катализатору >20 не зависит от концентрации амина.

Было показано, что в этих условиях молекулярный вес также определяется соотношением M/C , а энергия активации и предэкспонента равны соответственно 13,6 ккал/моль и $6,2 \cdot 10^{10}$ л/моль · сек.

Из сравнения данных по полимеризации стирола в присутствии триэтиламина и без него следует, что возрастание скорости в присутствии амина обусловлено снижением энергии активации.

В присутствии литийалкила²⁸, как и с натрий-нафталиновым комплексом³⁵ наблюдалась полимеризация α -метилстирола. Вследствие относительно низкого значения предельной температуры полимеризации для этого мономера, значительных выходов полимера α -метилстирола можно достичь лишь путем снижения температуры полимеризации и повышения концентрации мономера⁴⁹.

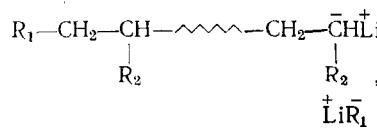
ры полимеризации и повышения концентрации мономера⁴.

Интересно отметить, что в то время, как добавки бутадиена снижали^{37, 50} скорость полимеризации стирола и изопрена в углеводородных растворителях, добавление *α*-метилстирола к стиролу практически не влияло на скорость процесса²⁸.

Из приведенных выше данных следует, что строение полимерной цепи при раздельной полимеризации диенов и совместной полимеризации некоторых мономеров в присутствии литийалкила резко отличается от строения цепи в присутствии Na- и K-органических соединений в полярных растворителях.

Коротков и Тобольский указывали, что наблюдаемый эффект обусловлен различной полярностью связи $\text{Me} - \text{R}$ в вышеуказанных металлоорганических соединениях.

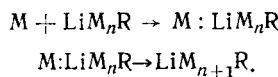
Марк⁵¹ считает, что при полимеризации с литийорганическими соединениями конец растущей цепи является ионным квадруполем:



который образует комплекс с мономером и регулирует присоединение мономера к растущей цепи.

В работе Спирина, Гантмахер и Медведева²⁸ предложена следующая трактовка природы влияния щелочного металла на строение полимерной цепи.

При типично анионном механизме (например, NaR в среде эфира) рост цепи определяется взаимодействием мономера с карбанионом и реакционная способность мономера определяется только его электроноакцепторными свойствами. В ряду LiR , NaR , KR наименее полярной является связь LiR . Авторы предполагают, что в присутствии LiR взаимодействие мономера с катализатором определяется как электронодонорными свойствами группы R , так и электроноакцепторными свойствами литиевой компоненты катализатора. Участие литиевой компоненты в реакции роста цепи может протекать путем образования π -комплексов с мономерами, поляризующими связь LiR . (Из-за относительно слабых электроноакцепторных свойств литиевой компоненты катализатора³⁷, лишь небольшая доля катализатора связана в π -комpleксы с мономером). Реакция роста цепи при этом протекает согласно схеме:



Авторы считают также возможной и одностадийную реакцию роста цепи, протекающую при одновременном взаимодействии молекулы мономера с литиевой и карбанионной компонентой катализатора. В этом случае переходное состояние представляет собой 4-членный цикл при полимеризации олефинов и 6-членный цикл при полимеризации диенов.

Как следует из данных Людвиг, Гантмахер и Медведева⁵² по кинетике катионной полимеризации, способность мономеров к взаимодействию с акцепторами электронов возрастает с ростом плотности электронного облака на двойной связи: α -метилстирол $>$ изопрен $>$ $>$ бутадиен $>$ стирол.

Так как с катализатором LiR реакция роста цепи определяется взаимодействием мономера не только с карбанионной, но и с литиевой компонентой катализатора (акцептор электронов), состав сополимеров в присутствии LiR должен быть иным, чем при типичном карбанионном механизме, где реакция роста цепи определяется только взаимодействием мономера с карбанионом.

Особенно резко этот эффект наблюдается для мономерных пар, в которых одним из компонентов является соединение с двумя сопряженными двойными связями, из которых одна преимущественно взаимодействует с литиевой, а вторая — с карбанионной компонентой катализатора.

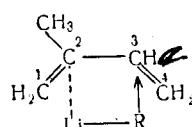
Спирин, Гантмахер и Медведев²⁸, указывают, что для получения данных об относительной реакционной способности мономеров при типично анионном механизме полимеризации, необходимо исследовать совместную полимеризацию с натрий-, калий- или литийорганическими соединениями в присутствии добавок с сильными электронодонорными свойствами.

Приведенная трактовка дает возможность авторам объяснить причины преобладания *цис*-формы в полизопрене, полученном полимеризацией с литийорганическими соединениями в углеводородной среде.

Интересно отметить, что при полимеризации изопрена по радикальному⁵³, катионному^{53, 54} механизмам получается полизопрен с преобладанием 1,4-*транс*-структур; в условиях, типичных для анионного механизма (NaR + эфир)⁴¹, получается полизопрен с преобладанием 3,4- и 1,4-*транс*-формы присоединения. Можно думать, что при образовании 1,4-присоединения *транс*-структуре соответствует меньшая энергия активации по сравнению с *цис*-формой во всех трех механизмах*.

В пользу такого предположения говорят данные по радикальной полимеризации изопрена⁵³, согласно которым доля *цис*-структуры возрастает с ростом температуры.

В присутствии LiR двойная связь 1—2-изопрена, обладающая большей электронной плотностью, будет преимущественно реагировать с литиевой компонентой катализатора, а карбанионная компонента R будет взаимодействовать с четвертым углеродным атомом молекулы изопрена, вследствие чего из пространственного расположения наиболее благоприятной будет *цис*-форма присоединения.



* То обстоятельство, что при трех различных механизмах полимеризации 1,4-*транс*-присоединению отвечает, по-видимому, меньшая энергия активации, вероятно, связано с тем, что этой структуре соответствует больший тепловой эффект и, следовательно, в согласии с правилом Поляни⁵⁵, меньшая энергия активации.

Аналогичный механизм получения полизопрена с преобладанием 1,4-*цис*-формы присоединения был предложен Гэйлардом и Марком⁵⁴ для полимеризации изопрена с литием и литийорганическими соединениями в углеводородной среде. Авторы предполагают, что для получения 1,4-*цис*-полизопрена необходимо проведение процесса в гетерогенных условиях.

Можно думать, что и при полимеризации с комбинированными катализаторами типа Циглера — Натта полимеризация протекает не по типично анионному механизму, и молекула мономера взаимодействует одновременно с двумя компонентами комплексного катализатора, что приводит к избирательной ориентации мономеров, обуславливающей стереоспецифичную полимеризацию.

IV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ «АЛФИНОВЫХ» КАТАЛИЗАТОРОВ

Мортон с сотрудниками⁵⁶, исследуя полимеризацию мономеров с алкилами и арилами щелочных металлов, обнаружили, что комбинированный катализатор, состоящий из натрийалкила, алкоголятов натрия и солей натрия, обладает высокой активностью в полимеризации бутадиена и других ненасыщенных молекул.

Особенно интересные результаты были получены с аллилнатрием, ассоциированным с изопропилатом и хлоридом натрия — так называемым алфиновым* катализатором, нерастворимым в углеводородах и применяемым в виде дисперсии в углеводородных средах.

Было показано, что в таких системах полимеризация протекает лишь на поверхности катализатора — гомогенный раствор является неактивным.

При замене аллилнатрия алфиновым катализатором резко (~ в 50—60 раз) возрастала скорость полимеризации бутадиена и молекулярный вес образующегося полимера (вместо 100 000—7 000 000). При этом понижалось (от 60 до 20%) количество внешних двойных связей и получался полибутадиен с преобладанием 1,4-*транс*-формы присоединения.

Аналогичное, но менее резкое возрастание скорости и молекулярного веса наблюдалось при переходе от натрийалкилов к алфиновому катализатору при полимеризации стирола⁵⁷; меньший эффект наблюдался при полимеризации изопрена.

В одной из последних работ Мортоном и Уордом⁵⁸ было показано, что при полимеризации бутадиена с амилнатрием добавки триэтиламина и едкого натрия также вызывали резкое возрастание 1,4-*транс*-формы присоединения (от 23 до 64%).

Вильямсом и сотрудниками^{59, 60} при исследовании полимеризации стирола в присутствии алфинового катализатора было установлено, что получающийся полистирол обладает регулярной структурой и при нагревании в ряде растворителей переходит в высококристаллический полимер.

При проведении процесса с алфиновым катализатором в полярных растворителях — диэтиловом эфире, диоксане, пиридине возрастала скорость полимеризации и получался аморфный полистирол нерегулярного строения. Катализатор дезактивировался при длительном соприкосновении с эфиром.

Авторы предполагают, что изменение структуры полистирола и рост активности катализатора в присутствии полярных растворителей

* Название «алфиновый» возникло в первой стадии исследования, когда предполагалось, что только два компонента — алкоголяты натрия и олефины были необходимы для создания этого катализатора. Дальнейшие исследования показали, что третий компонент — неорганическая соль является необходимой составной частью катализатора.

обусловлено образованием комплексов молекул растворителя с ионами натрия на поверхности катализатора, ускоряющих полимеризацию и препятствующих избирательной ориентации мономера.

В настоящее время имеется очень мало количественных данных по исследованию механизма полимеризации в присутствии алфиновых катализаторов.

Мортон⁶¹ предполагает, что полимеризация в присутствии алфиновых катализаторов протекает путем адсорбции реагирующих веществ на ионном агрегате с координацией и активацией мономерной молекулы на поверхности и дальнейшим ее взаимодействием с локализованным на поверхности анионом. При изучении влияния физических параметров компонентов, оказывающих влияние на поверхностные свойства катализатора, было показано⁶², что природа щелочного металла и аниона неорганической соли оказывает существенное влияние на активность катализатора. Было установлено, что из неорганических солей щелочных металлов активными являются соли, в которых расстояние r , равное сумме ионных радиусов, больше 2,75 Å. Так, NaCl ($r=2,81$ Å) может быть заменен KCl ($r=3,14$ Å), но замена его на LiCl ($r=2,57$ Å) сильно снижает активность катализатора. При замене хлористого лития йодистым литием ($r=3,02$ Å) катализатор обладал значительной активностью.

В механизме действия алфинового катализатора еще очень много неясного. Однако природа катализатора и наблюдавшиеся закономерности говорят в пользу анионного механизма полимеризации в этих системах.

Коротков³⁷ при исследовании совместной полимеризации ряда мономерных пар с алфиновыми катализаторами показал, что состав полученных сополимеров близок к составу, характерному для анионной полимеризации. Наблюдаемый ряд активностей мономеров при их раздельной алфиновой полимеризации — бутадиен > стирол > изопрен симбатен ряду реакционной способности этих мономеров, по данным совместной полимеризации в присутствии алфиновых³⁷ и анионных катализаторов (см. гл. VII). Специфичные особенности алфиновой полимеризации по сравнению с полимеризацией с алкилами и арилами щелочных металлов в углеводородных растворителях могут быть объяснены следующими факторами: 1) наличием полярных добавок (изопропилат натрия, хлористый натрий), поляризующих связь Na—R и тем самым резко ускоряющих полимеризацию, и 2) нерастворимостью ионного ассоциированного агрегата катализатора в углеводородном растворителе, обуславливающего избирательную ориентацию мономера на поверхности катализатора.

Следует отметить, что как указывалось выше (гл. II), при полимеризации мономеров в присутствии алкилов натрия с полярными добавками также наблюдались очень высокие скорости полимеризации.

Высокие молекулярные веса алфиновых полимеров связаны, по-видимому, с особенностью анионных полимеров образовывать так называемые «живущие» полимеры (см. гл. II), что при наличии высоких скоростей, обусловленных полярными добавками, и при малом количестве активных центров (работают только ассоциаты на поверхности) может быть причиной образования очень высокомолекулярных продуктов за небольшой промежуток времени полимеризации.

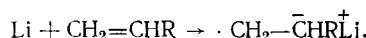
V. СОВМЕСТНОЕ ПРОТЕКАНИЕ АНИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как было показано в ряде исследований, не всегда образование ионорадикала при взаимодействии щелочного металла с ненасыщенной молекулой приводит только к анионной полимеризации. В ряде случаев

преобладает конкурирующая радикальная полимеризация, а иногда наблюдается одновременное протекание того и другого процесса.

Овербергер, Пирс и Мэйс⁶³ обнаружили, что скорость полимеризации метакрилонитрила с Li в жидким аммиаке значительно больше скорости его полимеризации с амидом Li. Закономерности этого процесса также иные. Так, например, в присутствии амида Li молекулярный вес не зависит от концентрации катализатора, при полимеризации с Li молекулярный вес падал с ростом концентрации катализатора.

Авторы предполагают, что при взаимодействии лития с мономером образуется ионорадикал

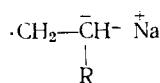


Сравнивая скорости полимеризации двух систем с литием и амидом лития, авторы пришли к заключению, что при взаимодействии лития с метакрилонитрилом в жидком аммиаке преобладает радикальная полимеризация. Данные по зависимости молекулярного веса от концентрации катализатора также говорят в пользу радикального механизма в этой системе. О'Дрискол, Будро и Тобольский^{64, 65} при исследовании сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии металлического лития, анализируя составы и свойства сополимеров, также пришли к заключению о наличии двух конкурирующих процессов — радикального и анионного.

Было показано, что с понижением температуры анионная полимеризация преобладает, в другом случае это обусловлено более резкой зависимостью скорости радикальной полимеризации от температуры.

При полимеризации изопрена в углеводородной среде с дисперсией лития, по-видимому, преимущественно протекает анионная полимеризация с образовавшимися литийорганическими соединениями и доля радикальной полимеризации мала, так как в этих условиях получается полизопрен с преобладанием 1,4-*цис*-структур (96%)⁶⁶ (см. гл. III).

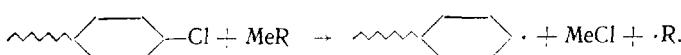
Хирота, Кувота и Моригаки⁶⁷ при исследовании полимеризации стирола в присутствии металлического натрия обнаружили методом парамагнитного резонанса радикалы в исследованной системе. Авторы считают, что тут образуется ионорадикал



и, наряду с анионной, протекает и радикальная полимеризация.

При переходе к полярным растворителям или в присутствии мономеров, содержащих полярные группы с металлическим натрием, наблюдается только анионная полимеризация. Так, например, было показано, что сополимеры стирола с метилметакрилатом, полученные с металлическим натрием и трифенилметилнатрием, имеют одинаковые составы⁶⁸.

Спирин, Гантмахер и Медведев²³ при совместной полимеризации стирола с *p*-хлорстиролом с различными металлоорганическими соединениями также наблюдали наличие двух конкурирующих реакций — анионной и радикальной полимеризации. Радикалы в этой системе образовывались при взаимодействии металлоорганического соединения с *p*-хлорстиролом по реакции типа Вюрца:



В зависимости от условий проведения процесса преобладала радикальная или анионная полимеризация. В присутствии литийэтила

в углеводородной среде имела место преимущественно радикальная полимеризация. С литий- и натрийорганическими соединениями в присутствии триэтиламина преобладала анионная полимеризация.

Из данных по кинетике полимеризации стирола с литийэтилом следует, что после небольшого начального периода все молекулы литийэтила трансформируются в металлоорганические соединения лития с полистиролом, представляющие собой растущие активные центры. В отсутствие обрывающих цепь примесей эти соединения представляют собой «живущие» полимеры.

В присутствии *p*-хлорстирола взаимодействие его с литиевым соединением приводит к обрыву цепи и образованию свободных радикалов. Вследствие относительно малой подвижности атома хлора в бензольном кольце эта реакция протекает во времени. При этом число радикалов, образованных в системе от начала реакции до полного разложения катализатора, равно удвоенному числу начальных активных центров — карбанионов, образованных из литийэтила.

Данные по скоростям роста цепи при полимеризации стирола по радикальному механизму и с катализатором литийэтилом при 30° приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Константы скоростей роста цепи при полимеризации стирола: по радикальному механизму и с катализатором литийэтилом

Катализатор	Растворитель	Скорость роста цепи моль/л.·сек	Ссылки на литературу
Перекись бензоила	—	53	69
Литийэтил	Толуол	0,131	28
Литийэтил	Толуол + триэтиламин	8,5	28

Из данных табл. 3 видно, что скорость роста цепи при радикальной полимеризации стирола выше, чем при его полимеризации с литийэтилом даже в среде амина.

Из данных совместной полимеризации следует, что скорости роста цепи при радикальной полимеризации стирола и *p*-хлорстирола близки⁷⁰, при полимеризации с литийэтилом в среде амина относительная реакционность *p*-хлорстирола в 6 раз выше, чем для стирола²³. Из сопоставления этих данных с данными табл. 3 следует, что скорости роста цепи для *p*-хлорстирола при радикальной полимеризации и в присутствии литийэтила с амином близки. Тем не менее при сополимеризации *p*-хлорстирола со стиролом с литийэтилом в присутствии амина преобладала анионная полимеризация, что обусловлено, очевидно, значительно большей продолжительностью жизни анионного активного центра по сравнению с радикальным. При полимеризации с литийэтилом в углеводородной среде, несмотря на меньшую продолжительность жизни радикального активного центра, радикальная полимеризация преобладала, так как в этих условиях скорость роста цепи по анионному механизму в 400 раз ниже, чем по радикальному механизму.

VI. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ РЕГУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ МЕТОДАМИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

За последние годы значительное распространение получили работы по синтезу полимеров регулярного строения, так называемых изотактических и синдиотактических полимеров.

Кристаллические полимеры, соответствующие изотактическим и синдиотактическим структурам полимерной цепи, обычно резко отличаются по физико-механическим свойствам от соответствующих атактических аморфных полимеров.

Для полимеров диенового ряда в связи с наличием двойных связей в каждом звене, кроме этих типов полимеров регулярного строения, возможны еще *цис*- и *транс*-изомеры структуры I,4, обусловленные различным расположением I и IV углеродного атома мономерного звена по отношению к двойной связи.

В связи с развитием работ по получению стереорегулярных полимеров с комбинированными катализаторами Циглера — Натта, вследствие нерастворимости катализатора в обычно применяемых углеводородных растворителях, получило довольно широкое распространение представление о том, что стереоспецифичная полимеризация может протекать только при наличии ориентирующей поверхности в гетерогенных системах. Однако рядом исследователей было показано, что изотактические и синдиотактические полимеры могут быть получены также и в гомогенных условиях и не только методами ионной, но и радикальной⁷¹ полимеризации.

Следует указать, что еще в 1944 г. Хюггинс⁷² отметил, что при гомогенной полимеризации виниловых мономеров при актах роста цепи можно ожидать наличия различного типа присоединений мономеров, отличающихся расположением заместителей H и R по отношению к плоскости C—C-связей главной цепи: при этом, варьируя условия полимеризации, можно осуществить преобладание одного из возможных расположений.

Фокс и Гаррет⁷¹, а также Коллеман⁷³ предложили статистический анализ условий образования полимеров той или иной структуры. В основу рассмотрения принято положение о том, что любой полимер представляет собой сополимер, состоящий из изотактических и синдиотактических группировок. Авторы исходили из того, что различным типам присоединения изотактическому и синдиотактическому может отвечать различная энергия активации и различная энтропия активации. Из статистического анализа авторы получили соотношение, характеризующее вероятность изотактического или соответственно синдиотактического построения цепи как функцию разниц энергий активации и энтропий активации этих структур. Из полученных соотношений, зная величины этих разниц, можно оценить в какой области температур возможно преобладание той или иной структуры полимерной цепи.

Таким образом, и это общее рассмотрение и непосредственные экспериментальные данные указывают на то, что стереорегулярные полимеры могут быть получены не только в гетерогенных, но и в гомогенных условиях.

При проведении анионной полимеризации полимеры регулярного строения были получены как в гетерогенных системах, так и в гомогенной среде. Как уже упоминалось, с литийалкилами в углеводородном растворителе был получен полиизопрен с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-формы присоединения. Методом анионной полимеризации были также получены изотактический и синдиотактический полиметилметакрилат, изотактический полистирол.

Так, Фоксом и сотрудниками⁷⁴ было показано, что при гомогенной полимеризации метилметакрилата с органическими соединениями лития в толуоле при низких температурах получается изотактический полиметилметакрилат, что обусловлено ориентирующим влиянием лигандов компоненты катализатора на реакцию роста цепи. В аналогичных условиях были получены изотактические полиизопропил- и поликлогексилакрилаты⁷⁵.

В присутствии полярного растворителя 1,2-диметоксистана образуется синдиотактический полиметилметакрилат. Структура этих полимеров была установлена Страупом и Гюджем⁷⁶.

Миллер с сотрудниками получили высококристаллический полиглутбутилакрилат при полимеризации его с дисперсией лития⁷⁷ и кристаллический полиметилметакрилат при проведении полимеризации в присутствии реактива Гриньара⁷⁸. Варьируя условия полимеризации авторы также получили изотактический и синдиотактический полиметилметакрилат.

Кристаллический полистирол был получен с калий⁷⁹ и натрий-органическими⁸⁰ соединениями в гексане, а также с алфиновым катализатором^{59, 60}, т. е. в системах, где катализатор находился во взвешенном состоянии.

Таким образом, при анионной полимеризации полимеры регулярного строения в гомогенных условиях были получены только в присутствии литийорганических соединений, что обусловлено ориентирующим влиянием литиевой компоненты, участвующей, наряду с карбанионной компонентой катализатора, в актах роста цепи*.

VII. СОВМЕСТНАЯ АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Совместная полимеризация широко применяется для синтеза полимеров с ценными свойствами.

Помимо прикладного значения, этот метод дает ценную информацию об относительной реакционной способности мономеров и соответственно о природе активных центров, что особенно существенно при применении новых катализаторов.

ТАБЛИЦА 4

Составы сополимеров системы стирол—метилметакрилат при различных механизмах полимеризации. (Исходное молярное соотношение 1 : 1)

Катализатор	Состав сополимеров, мол. % стирола	Механизм полимеризации
Эфират BF_3	99	Катионная
Перекись бензоила	51	Радикальная
Трифенилметилнатрий	~1	Анионная

Которая часто применяется исследователями для определения механизма полимеризации.

Составы полимеров этой системы при радикальной, катионной и анионной полимеризации приведены в табл. 4^{68, 81}.

При исследовании новых катализаторов — кадмийалкилов⁸², боралкилов⁸³, $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ⁸⁴, из данных по составам этой системы было установлено, что с первыми двумя катализаторами имеет место радикальная, а с третьим — анионная полимеризация.

Константы сополимеризации ряда мономерных пар в присутствии щелочных катализаторов приведены в табл. 5.

Следует отметить, что константы сополимеризации систем изопрен — бутадиен, изопрен — дизопропенил, изопрен — пипериден, полученные с катализатором литийбутилом в углеводородной среде, не характеризуют относительную реакционноспособность этих мономеров в карбанионной полимеризации (см. гл. III).

* Следует отметить, что эти полимеры были получены лишь с теми мономерами, которые содержали по крайней мере две функциональные группы, одна из которых реагирует с литиевой, а другая — с карбанионной компонентой катализатора, что приводит к избирательной ориентации мономерного звена.

ТАБЛИЦА 5

Константы сополимеризации различных мономерных пар в присутствии катализаторов — щелочных металлов и их соединений

Название мономеров		Катализатор	Растворитель	r_1	r_2^{**}	Ссылки на литературу
M_1	M_2^*					
Изопрен	Бутадиен	Бутиллитий	Гексан	0,47	3,38	50
Изопрен	Дизопропенил	То же	То же	17	0,06	85
Изопрен	Пиперилен	»	»	17	0,06	85
Изопрен	Пиперилен	»	Гексан + эфир	5	—	85
Метилметакрилат	Стирол	Натрий	Жидкий аммиак	6,4	0,12	86
То же	Метакрилонитрил	Амид натрия	»	0,61	5,2	87
»	Акрилонитрил	То же	»	0,25	7,9	88
»	Метилакрилат	»	»	0,1	4,5	88
»	Винилацетат	»	»	3,2	0,4	88
Акрилонитрил	Винилбутилсульфон	»	»	1,1	0,2	89
<i>p</i> -Хлорстирол	Стирол	Этиллитий	Бензол + триэтиламин	6,5	0,1	23

* M_1 и M_2 — сополимеризующиеся мономеры.** r_1 и r_2 — константы сополимеризации.

В присутствии добавок эфира⁸⁵ и триэтиламина²⁸, т. е. при карбанионной полимеризации, содержание бутадиена и пиперилена в сополимере выше, чем в присутствии литийорганических соединений в углеводородной среде^{28, 50, 85}.

Все остальные системы, приведенные в табл. 5, исследовались в присутствии полярных растворителей и соответствующие им константы сополимеризации характеризуют относительную реакционную способность мономеров в карбанионной полимеризации.

На основании данных, приведенных в табл. 5 и в гл. III, по относительной реакционной способности исследованные мономеры можно расположить в следующий ряд: акрилонитрил > винилбутилсульфон > метилакрилат > метакрилонитрил > метилметакрилат, *p*-хлорстирол > винилацетат > бутадиен > стирол > изопрен > *α*-метилстирол.

Интересной особенностью анионной полимеризации, как уже отмечалось, является то, что в ряде случаев скорость полимеризации равна скорости роста цепи. Вследствие этого для таких систем значения констант скорости роста цепи могут быть получены непосредственно из кинетических данных. Сочетание этих данных с данными по константам сополимеризации этих мономеров с одним и тем же мономером даст возможность оценить обычным способом⁹⁰ относительную реакционноспособность карбанионов различного строения по отношению к данному мономеру.

* * *

*

Следует отметить, что в анионной полимеризации в настоящее время еще мало количественных данных по зависимости реакционной способности катализаторов, мономеров и соответствующих карбанионов от их строения, по влиянию условий полимеризации на строение и свойства образующихся полимеров.

Количественное изучение этих систем представляет значительные трудности, так как необходимо проведение исследований в очень чистых условиях — в отсутствие следов кислорода, влаги, сернистых

соединений и других примесей, реагирующих с катализатором и карбанионом.

Кроме того, в ряде случаев скорость полимеризации в анионных системах столь велика (например, полимеризация стирола с натрий-нафтилиновым комплексом в тетрагидрофуране), что точные кинетические измерения при помощи широко применяемого для измерения скорости полимеризации дилатометрического метода невозможны.

Для определения констант скоростей роста в таких системах необходимы иные методы.

Дальнейшее развитие этих работ должно привести к получению широкой количественной информации о механизме этих очень своеобразных и ценных для практики процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. S. Wooding, W. C. Higginson, J. Chem. Soc., **1952**, 774.
2. A. E. Ardis, S. J. Averill, H. Gilbert, F. F. Miller, R. F. Schmidt, F. D. Stewart, H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1305 (1950).
3. H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, R. F. Schmidt, F. D. Stewart, H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1074 (1954).
4. H. Willard, E. Sakellarious, Ber., **52**, 898 (1949).
5. H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, E. S. Carlson, V. L. Folt, H. J. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt, H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1669 (1956).
6. D. Vofsi, A. Katchalsky, Intern. Symp. of Macrom. chem., Milano—Turino, 1954, стр. 165.
7. D. Vofsi, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **26**, 127 (1957).
8. А. Каракау, Ж.Р.Ф.Х.О., **10**, 238 (1878).
9. И. Л. Кондаков, Учен. зап. Юрьевского ун-та, 1899, № 2.
10. R. E. Matthews, Англ. пат. 24790, Chem. Z., **36**, 63 (1912).
11. C. Hargies, Ann. Chem., **383**, 213, 221 (1911).
12. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, ОНТИ, 1938.
13. И. И. Остромысленский, Каучук и его аналоги, Москва, Типогр. Русск. Товарищества, 1913.
14. R. G. Beaman, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3115 (1948).
15. J. J. Saunderson, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1595 (1949).
16. W. C. Higginson, W. S. Wooding, J. Chem. Soc., **1952**, 760.
17. K. Ziegler, K. Bähr, Ber., **61**, 253 (1928).
18. E. Krause, A. Gross, Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen, Berlin, 1937.
19. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Москва, Изд. АН СССР, 1949, вып. 1.
20. E. G. Roehow, D. F. Hurd, R. W. Lewis, The chemistry of organometallic compounds, New York, 1957.
21. W. Schlenk, Ber., **47**, 476 (1914).
22. K. Ziegler, L. Jakob, Lieb. Ann., **511**, 45 (1934).
23. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **128**, 1232 (1959).
24. R. Waack, M. Szwarc, A. Renbaum, J. D. Coombes, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2026 (1957).
25. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Моревицкий, И. Я. Поддубный, ЖТФ, **28**, 114 (1958).
26. F. Welch, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1345 (1959).
27. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, Высокомолек. соед., **1**, 442 (1959).
28. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, там же, 1238 (1959).
29. M. Szwarc, M. Levi, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
30. D. E. Paul, D. Lipkin, S. J. Weisman, то же, **78**, 116 (1956).
31. H. Brody, M. Ladacki, R. Milkovich, M. Szwarc, J. Polymer Sci., **25**, 221, 1957.
32. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **13**, 705 (1939).
33. О. Д. Мамонтова, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **14**, 36 (1940).
34. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **36**, 1146 (1958).
35. D. J. Worsfold, S. Bywater, J. Polymer Sci., **26**, 299 (1957).
36. А. И. Марей, И. В. Рокитянский, В. В. Самолетова, Труды ВНИИСКа им. Лебедева (1947—1950), 347, Ленинград, 1951.
37. А. А. Коротков, Intern. Symp. of macrom. chem., Praha, 1957.
38. К. Б. Пиотровский, Тезисы докл. IX конф. по хим. и физ. высокомол. соед., Изд. АН СССР, 1956, стр. 51.
39. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. Н. Николаев, ДАН, **115**, 516 (1957).

40. Н. И. Николаев, Б. А. Долгоплоск, В. А. Корпачев, Тезисы докл. IX конф. по хим. и физ. высокомол. соед., Изд. АН СССР, 1956, стр. 19.

41. A. V. Tobolsky, C. E. Rodgers, *J. Polymer Sci.*, **40**, 73 (1959).

42. A. V. Tobolsky, D. J. Kelley, K. F. D'Escolli, C. E. Rogers, *J. Polymer Sci.*, **28**, 425 (1958).

43. D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1957 (1959).

44. T. L. Brown, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1859 (1957).

45. А. П. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, **123**, 113 (1958); те же и В. Н. Васильева, Е. Н. Гурьянова, **125**, 562 (1959).

46. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомол. соед., **1**, 46 (1959).

47. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Тезисы докл. IX конф. по химии и физ. высокомол. соед., Изд. АН СССР, 1956, стр. 49.

48. K. B. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **35**, 259 (1959).

49. F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Nature*, **162**, 705 (1948).

50. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН, **119**, 982 (1958).

51. Г. Марк, Хим. наука и промышл., **4**, 96 (1959).

52. Е. В. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 1342 (1959).

53. W. S. Richardson, A. Sacher, *J. Polymer Sci.*, **10**, 353 (1953).

54. N. Gaylord, H. Mark, Linear and Stereoregular polymers. Polymerization with controlled propagation, 1959, стр. 246, N.Y.—Lond.

55. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938).

56. A. A. Morton, E. E. Magat, A. L. Lestinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 950 (1947).

57. A. A. Morton, E. Grovenstein, там же, **74**, 5434 (1952).

58. A. A. Morton, F. K. Ward, *J. Org. Chem.*, **24**, 929 (1959).

59. J. L. R. Williams, J. Van der Berghe, W. J. Dulmage, K. R. Dunham, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1260 (1956).

60. J. L. R. Williams, J. Van der Berghe, K. R. Dunham, W. J. Dulmage, там же, **79**, 1716 (1957).

61. A. A. Morton, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1488 (1950).

62. A. A. Morton, F. H. Bolton, F. W. Collins, F. Cluff, там же, **44**, 2876 (1952).

63. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Máyes, *J. Polymer Sci.*, **31**, 217 (1958).

64. K. B. O'Driskoll, R. J. Boudreau, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **31**, 115 (1958).

65. K. B. O'Driskoll, A. V. Tobolsky, там же, стр. 123.

66. F. W. Stavely и сотр., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778 (1956).

67. K. Hirota, K. Kuwata, K. Morigaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 538 (1958).

68. R. L. Dannley, E. L. Kau, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1046 (1955).

69. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Belvieacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1700 (1951).

70. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. K. Briggs, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1519 (1948).

71. T. G. Fox, M. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kinkaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Polymer Sci.*, **31**, 173 (1958).

72. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1991 (1944).

73. B. Colleman, *J. Polymer Sci.*, **31**, 155 (1958).

74. T. G. Fox, B. S. Garrett, S. Gratch, J. F. Kinkaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).

75. B. S. Garrett, M. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kinkaid, C. D. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe, W. H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).

76. J. D. Stroupe, R. E. Hughes, там же, **80**, 2341 (1958).

77. M. L. Miller, C. E. Rauhut, там же, стр. 4115.

78. R. G. J. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Wood, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1323.

79. J. L. R. Williams, E. R. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 48 (1950).

80. W. Kern, D. Braun, M. Hergner, *Makrom. Chem.*, **28**, 66 (1958).

81. C. Walling, E. P. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 48 (1950).

82. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Tueno, R. Sakata, K. Ito, *J. Polymer Sci.*, **31**, 247 (1958).

83. N. Aschikari, A. Nishimura, там же, **31**, 249 (1958).

84. F. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inou, A. Kawasaki, N. Rawabata, там же, **35**, 268, 1959.

85. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Ли Цзунь-чан, ДАН, **126**, 582 (1959).

86. J. Landler, С. г., **230**, 539 (1950).

87. F. C. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1370 (1950).

88. J. Landler, *J. Polymer Sci.*, **8**, 63 (1952).

89. F. C. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2299 (1952).

90. F. M. Lewis, E. R. Mayo, M. F. Hulse, там же, **67**, 1701 (1945).