

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Б. Л. Ерусалимский

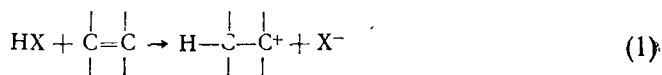
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1458
II. Возникновение и природа активных центров	1460
III. Рост и ограничение роста цепей	1467
IV. Роль природы противоиона	1478

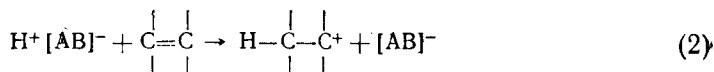
1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени изложения основных принципов теории катионной полимеризации в монографиях по общим вопросам химии полимеров¹⁻⁵ и в обзорных статьях⁶⁻⁸, среди которых следует выделить превосходную работу Пеппера⁶, появилось большое число новых публикаций, почти не нашедших отражения в более поздней обзорной литературе^{9,10}. Вместе с тем, результаты многих исследований последних лет не только расширяют прежние представления, но и требуют пересмотра существующих взглядов на механизм возникновения, роста и обрыва цепи при катионной полимеризации. В настоящей статье мы намерены сосредоточить внимание главным образом именно на этих работах. Наличие источников (в особенности^{6,8,9}), весьма полно охватывающих литературу предшествующих лет, исключает необходимость развернутого введения, которое мы ограничим следующими краткими замечаниями.

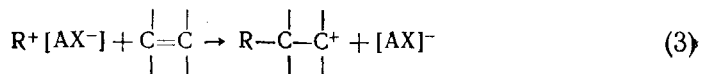
Значительная индивидуальность каждой конкретной полимеризующейся системы не позволяет создать универсальную схему катионной полимеризации, подобно тому, как это удалось для полимеризации по радикальному механизму. Тем не менее можно говорить об определенных чертах катионной полимеризации, имеющих достаточно общий характер. Применительно к стадии иницирования они могут быть сформулированы в виде уравнений: для кислотного катализа —



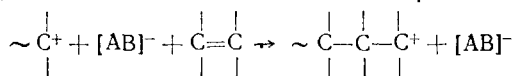
для каталитических комплексов типа кислота Льюиса — донор протона, например $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т. п.



для каталитических комплексов типа кислота Льюиса — донор иона карбония, например $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и др.

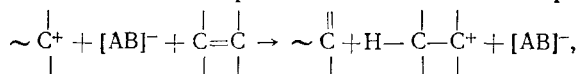


Наиболее широко распространен взгляд, согласно которому образовавшиеся по одной из этих реакций мономерные катионы, также как и растущие макрокатионы, не являются кинетически независимыми единицами, а существуют в виде ионных пар: ион — противоион, удерживаемых силами электростатического взаимодействия. В соответствии с этим рост цепи рассматривается как внедрение молекулы мономера в область взаимодействия компонентов таких пар:

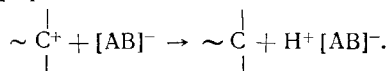


Универсальность подобной точки зрения, которая подвергалась сомнению и прежде⁶, опровергается более поздними работами, показывающими возможность существования в определенных условиях свободных макрокатионов¹¹⁻¹³. Все же представление о растущей цепи как о ионной паре является более общим, в особенности по отношению к средам с умеренной полярностью.

Важнейшей особенностью рассматриваемого процесса является отсутствие кинетического обрыва как обязательной и неизбежной стадии реакции. В подавляющем большинстве случаев обрыв растущих цепей происходит либо вследствие передачи цепи на мономер:

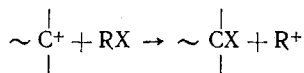


либо в актах регенерирования каталитического комплекса:

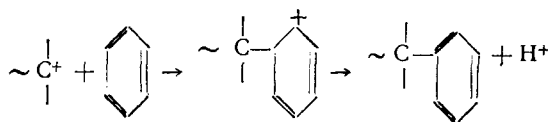


Роль этих реакций в области температур, обычных для радикальной полимеризации, т. е. на 20—30° выше комнатной, столь велика, что получение в этих условиях полимеров с большим молекулярным весом методом катионной полимеризации практически исключено. Существенное понижение температуры обуславливает, по выражению Пеппера⁶, «вымораживание» подобных актов, а тем самым увеличение степеней полимеризации. Заметим, что при радикальной полимеризации понижение температуры приводит к выигрышу в отношении длины молекулярной цепи только для сравнительно ограниченного температурного интервала, в котором решающую роль играет уменьшение удельного веса реакции передачи цепи на мономер. Переход к более низкой температуре неизбежно влечет за собой уменьшение молекулярного веса полимера из-за увеличения относительной роли обрыва по сравнению с реакцией роста, что было, например, четко установлено при радикальной полимеризации винилацетата¹⁴.

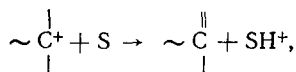
В присутствии растворителя или иных дополнительных агентов возможны акты передачи цепи (подробно см.⁸), среди которых, по-видимому, наибольшее значение имеет захват аниона¹⁵:



и алкилирование ароматического ядра растущей цепью^{16, 17}:



С передачей цепи за счет переноса протона:



малая вероятность которой отмечена в⁸, следует считаться, например, в такой системе, как SnCl_4 — стирол — винилацетат. Установленный здесь факт передачи цепи на винилацетат¹⁸ вряд ли может быть объяснен иным путем.

Подавление актов обрыва и передачи при катионной полимеризации за счет понижения температуры иногда приводит не только к увеличению степени полимеризации, но и к росту общей скорости процесса. В связи с этим следует указать, что константа скорости роста при катионной полимеризации в некоторых системах сравнительно мало зависит от температуры¹⁹, но может в значительной степени меняться в зависимости от природы реакционной среды^{20–22}. При проведении процесса в полярной среде заметное увеличение диэлектрической постоянной с понижением температуры способно даже привести к обратной зависимости константы скорости реакции роста от температуры¹⁹, что, по-видимому, является одной из причин неоднократно наблюдавшегося отрицательного значения общей энергии активации низкотемпературной катионной полимеризации различных мономеров^{2, 6, 23}.

В ходе изложения мы будем останавливаться прежде всего на работах, касающихся элементарных стадий процесса катионной полимеризации, причем основными объектами нашего обзора будут изобутилен, мономеры ряда стирола и простые виниловые эфиры, на которых выполнено большинство фундаментальных исследований в этой области.

II. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

В течение длительного времени наиболее острой проблемой в области механизма возбуждения катионной полимеризации, если не говорить об инициировании протонными кислотами, являлась проблема сокатализа. После обнаружения сокаталитического эффекта при полимеризации изобутилена в присутствии фтористого бора и следов воды^{24, 25}, появилась тенденция распространения подобного механизма на другие системы, что, однако, далеко не всегда могло быть доказано. В отношении определенных пар мономер — катализатор долго существовало убеждение о необязательности участия сокатализатора для катионной полимеризации и до сих пор продолжают публиковаться работы, в которых доказывается обратное. Примером является система стирол — хлористый алюминий, для которой сокаталитическое действие воды и отсутствие полимеризации в абсолютно сухих условиях установлено в самое последнее время Джорданом²⁶, полагавшим ранее²⁷, что в данном случае реализуется инициирование через комплекс мономер — катализатор без участия сокатализатора. Необходимость присутствия сокатализаторов H_2O или HCl показали недавно Зинн и сотрудники²⁸ при полимеризации различных мономеров под влиянием алюминийалкилгалогенидов*. Особенные затруднения вызывала трактовка процесса при проведении его в полярной среде, где наблюдаемые эффекты ускорения могли быть объяснены не только

* Установлено также отсутствие полимеризации тех же мономеров (изопрена, стирола и др.) под влиянием комплексных катализаторов Циглера при условии полного исключения следов влаги²⁸.

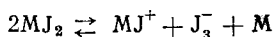
сокаталитическим действием растворителя, но и повышением диэлектрической постоянной. С этим тесно связан вопрос о самой природе каталитических комплексов, а тем самым и о природе иницирующих ионов, который часто вызывает сомнения.

Известные случаи иницирования катионной полимеризации могут быть сведены к следующим типам, различающимся компонентами, участвующими в образовании первичных иницирующих ионов: а) катализатор (без участия мономера); б) каталитический комплекс катализатор — сокатализатор (без участия мономера); в) катализатор + мономер; г) каталитический комплекс катализатор — сокатализатор + мономер.

К первому типу относится иницирование протонными кислотами (1). Ко второму — иницирование комплексами кислот Льюиса с донорами протонов (2) или (если процесс идет в средах с достаточно высокой полярностью) с галоидалкилами (3). К третьему типу относится полимеризация мономеров, способных играть роль сокатализатора, а именно, простых виниловых эфиров, а также кислород- и азотсодержащих соединений, не относящихся к винильному ряду: окисей, карбонильных производных, циклических иминов и др. Полимеризация под влиянием π -комплексов катализатор — мономер также должна быть отнесена к этому типу. Четвертый случай характерен для полимеризации в средах с низкой диэлектрической постоянной, в которых акты ионизации каталитических комплексов возможны только при участии мономера. Полимеризацию под влиянием иода в полярных средах, где, по Элею и Ричардсу²⁹, ионы J^+ образуются в результате бимолекулярной реакции:



в которой одна из молекул иода выполняет функцию сокатализатора, можно отнести ко второму типу. В неполярных средах следует считаться с возможностью образования первичных ионов через π -комплексы иод — мономер, как это предложили Гантмахер и Медведев³⁰:



Возможность подобной классификации возникла преимущественно благодаря исследованиям последних лет, среди которых необходимо прежде всего указать на работы Кокли (Colclough) и Дейнтон³¹⁻³⁵ по полимеризации стирола в различных средах под влиянием четыреххлористого олова. Авторам удалось четко разграничить явления сокатализа и ускорения полимеризации за счет полярности среды. Используя высокую технику очистки мономера и растворителей они показали, что в среде CCl_4 и $C_6H_5NO_2$, резко различающихся по своим диэлектрическим постоянным (2,2 и 36,0 соответственно*), процесс идет только в присутствии специально введенных сокатализаторов. Существенно, что в $C_6H_5NO_2$ последними могут служить как вода, так и галоидалкилы, а в CCl_4 только вода. Причину этого различия следует видеть в том, что комплексы, образующиеся за счет катализатора и галоидалкила, т. е. соединения типа $RSnCl_5$, требуют для своей ионизации достаточно высокой диэлектрической постоянной и в растворе CCl_4 остаются в неионизированном виде. Напротив, каталитический комплекс, образующийся в присутствии воды и представляющий собой, как полагают авторы, моногидрат трихлороловянной кислоты, способен к ионизации и в CCl_4 .

* Здесь и далее значения ϵ взяты из²³, если это не оговорено специальной ссылкой

Из порядка скорости реакции полимеризации по мономеру следует, что в последнем случае мономер принимает участие в образовании начальных активных центров, т. е. в ионизации каталитического комплекса (5), тогда как в нитробензоле акты ионизации происходят без участия мономера (6):

$$\text{скорость полимеризации в четыреххлористом углероде: } K[M]^3[C] \quad (5)$$

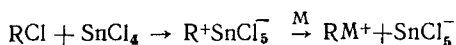
$$\text{в нитробензоле: } K[M][C] \quad (6)$$

Таким образом резкое различие в скоростях полимеризации в этих двух средах объясняется целиком различием их полярности.

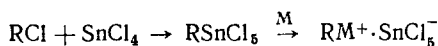
Отсутствие сокаталитического влияния нитробензола позволило использовать его в качестве среды для оценки относительной активности некоторых галоидалкилов как сокатализаторов. Найдено³⁵, что эффективность дихлорэтана составляет всего 0,007 от таковой трет.-бутилхлорида. Несмотря на это, в дихлорэтано в отсутствие нитробензола и каких-либо специально введенных сокатализаторов полимеризация идет с определенной хорошо воспроизводимой скоростью, имеющей второй порядок по мономеру. Отсюда следует, что высокая концентрация полярного агента, даже если его диэлектрическая постоянная относительно невелика (ϵ дихлорэтана равна 10,4), обеспечивает возможность ионизации каталитического комплекса, образующегося за его счет. В актах ионизации, однако, необходимо участие мономера. Сопоставление данных, полученных при полимеризации стирола под влиянием системы SnCl_4 — трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в нитробензоле и в дихлорэтано показывает, что переход ко второму растворителю снижает общую скорость процесса в 70 раз, что, по мнению авторов, связано с уменьшением скорости инициирования. Это заключение нельзя считать бесспорным, так как в последнее время появились сведения, указывающие на весьма значительное влияние полярности среды на константу скорости реакции роста при катионной полимеризации^{20–22}. Соответствующие величины будут приведены далее.

Установленные Кокли и Дейнтоном особенности процесса, протекающего под влиянием комплексов $\text{RCl}—\text{SnCl}_4$ в разных средах, могут быть сформулированы уравнениями:

в нитробензоле:



в дихлорэтано:

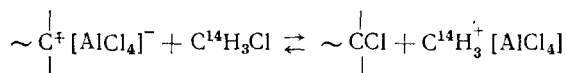


Изложенные результаты подтверждают прежние соображения Пеппера^{6, 36} о возможности сокаталитического действия алкилгалоидов и связанный с этим вывод об инициировании полимеризации ионом карбония за счет каталитического комплекса (подобно протону, образующемуся из комплексов, включающих гидроксилсодержащие сокатализаторы — воду, спирты, кислоты). Прямое доказательство такого механизма инициирования получили Кеннеди и Томас³⁷, которые установили наличие меченого углерода в полиизобутилене, образующемся под влиянием хлористого алюминия в меченом хлористом метиле. Поскольку реакции переноса и обрыва при катионной полимеризации могут быть сопряжены только с захватом аниона растущей цепью или с отрывом протона от нее, появление в полимере меченого углерода в по-

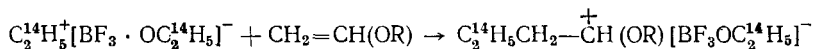
добной системе возможно лишь на стадии инициирования. Образование первичных ионов сформулировано в виде схемы³⁷:



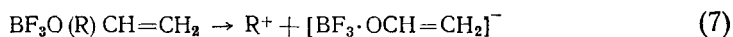
Позднее авторы высказали предположение¹⁵ об образовании меченого иона карбония по схеме:



С интересующей нас точки зрения это не меняет существа дела. Инициирование ионом карбония возможно и в системах иного типа, а именно при полимеризации под влиянием эфиров кислот Льюиса. Как указывал Элей³⁸, при использовании эфира фтористого бора иницирующим агентом является ион C_2H_5^+ . Позднее это было подтверждено методом меченых атомов³⁹ на простых виниловых эфирах при полимеризации под влиянием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2^{14}\text{H}_5)_2$. Обнаружение в полимере меченого углерода указывает на инициирование в соответствии с уравнением:



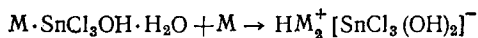
Можно полагать, что инициирование полимеризации простых виниловых эфиров в отсутствие посторонних сокатализаторов идет аналогичным образом, т. е. через эфират, образующийся за счет самого мономера:



Приводятся также соображения в пользу образования в случае виниловых эфиров π -комплексов катализатор — мономер⁴⁰, а не координационных комплексов (7), как источников начальных активных центров. Возможность образования π -комплексов мономера с катализатором не вызывает сомнения; их существование доказано экспериментально для систем с участием иода^{20, 21, 41}, четыреххлористого олова^{41, 42} и трихлоруксусной кислоты⁴³ как катализаторов, применительно к простым виниловым эфирам и к мономерам ряда стирола. Однако большинство исследователей высказывается против инициирования за счет π -комплексов, что рассмотрено на системах иод — простые виниловые эфиры⁴⁴, четыреххлористый титан — стирол^{19, 45} и изобутилен⁴⁶, хлористый алюминий — стирол²⁶. В одной из наиболее поздних работ Окамура и сотрудников²⁰, касающихся этого вопроса в связи с полимеризацией различных мономеров под влиянием иода, высказано представление о необходимости включения акта образования π -комплекса в обычную схему катионной полимеризации как новой элементарной стадии. Авторы, установившие существование π -комплексов в изученных ими системах, рассмотрели возможные случаи инициирования и показали, что найденные кинетические зависимости могут быть уложены как в схему, по которой π -комплексы мономер — катализатор в актах инициирования не участвуют, так и в схему, предусматривающую инициирование через указанные комплексы. При расчете констант скорости роста цепи авторы все же принимают первую схему, считая ее, по-видимому, более вероятной. Необходимо обратить внимание на то, что системы с участием иода вряд ли могут считаться удачными для оценки роли π -комплексов, поскольку в данном случае весьма вероятен сокаталитический эффект, обусловленный самим катализатором (4), который

может перекрыть более слабое влияние π -комплексов. По этой причине выявление иницирующего действия последних возможно лишь в тех системах, где иные каталитические влияния исключены.

Идея о существовании особого типа иницирования катионной полимеризации с участием π -комплексов мономер — катализатор принадлежит Гантмахер, Медведеву и сотрудникам^{47, 48}, исследовавшим полимеризацию различных мономеров под влиянием четыреххлористого олова^{47, 49–51}. Исходя из акцепторно-донорных свойств катализатора и мономера, авторы пришли к выводу, что катализатор в растворе мономера находится в виде π -комплекса и что иницирование осуществляется путем взаимодействия такого комплекса с новой молекулой мономера; последний акт приводит к образованию ионной пары^{47, 48}. Особенности кинетики раздельной полимеризации стирола³⁰ и изопрена⁴⁹, а также полимеризации стирола в присутствии небольших количеств более активных мономеров в системе $\text{SnCl}_4\text{—C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ^{40, 51–53} рассмотрены на основе представлений о механизме иницирования с участием π -комплекса. Наблюдаемый эффект резкого возрастания скорости иницирования во времени при добавлении к стиролу небольших количеств изопрена, изобутилена, α -метилстирола объясняется в этих работах образованием π -комплексов различного состава и соответственно различной активности. С этим согласуется отсутствие ускорения полимеризации при введении малых количеств H_2O или HCl , являющихся более активными комплексообразующими агентами по отношению к катализатору, чем мономеры. Хигасимура и Окамура⁵⁴ допускают для полимеризации стирола под влиянием SnCl_4 в растворе бензола образование активных центров за счет непосредственного взаимодействия катализатора с мономером; ими показано наличие индукционного периода даже в очень чистых условиях. Существенно, что величина индукционного периода уменьшается в присутствии предварительно полимеризованной реакционной смеси, причем скорость и степень полимеризации оказываются при этом такими же, как в отсутствие указанного дополнительного компонента. Участие π -комплекса $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ в иницировании привлекалось³⁵ для объяснения третьего порядка скорости процесса по мономеру, наблюдавшегося при полимеризации стирола в системе $\text{SnCl}_4\text{—H}_2\text{O—CCl}_4$. Авторы полагают, что ионизация происходит с участием мономера по реакции:



В пользу способности мономеров ароматического ряда выполнять при катионной полимеризации роль сокатализатора высказывались Зламал и Казда⁵⁵.

Как отмечает Пеппер⁹, в системах с участием хлористого этила нельзя исключать образования каталитического комплекса за счет растворителя, поскольку активность хлористого этила, несмотря на небольшое значение его диэлектрической постоянной, может оказаться достаточной для создания ионизируемых комплексов*. Трудности, связанные с представлениями о механизме иницирования катионной полимеризации в присутствии галоидалкилов становятся очевидными при сопоставлении некоторых систем такого рода. Так, в цитированных выше работах^{32–35} отмечено, что полимеризация стирола в галоидалкилах под влиянием SnCl_4 идет уже при диэлектрической постоянной,

* В⁹ для диэлектрической постоянной $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ приведено заниженное значение. Позднее оказалось²², что эта величина равна 10.

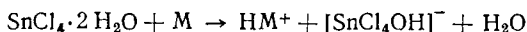
равной 7, как это было показано для реакции в смесях $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. С другой стороны, известно, что полимеризация стирола¹⁰ и даже такого активного мономера как изобутилен⁴⁶ под влиянием TiCl_4 в растворе хлористого метилена идет только в присутствии воды, т. е. что галоид-алкил не выполняет здесь роли сокатализатора при диэлектрической постоянной, равной 8,9. Таким образом, возможность инициирования катионной полимеризации в галоидалкилах без участия последних как сокатализаторов должна приниматься во внимание. Отмечена также⁵⁶ зависимость влияния различных агентов, способных выполнять роль сокатализатора, от особенностей среды и показано, что введение HCl повышает скорость полимеризации стирола в системе $\text{SnCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, но понижает ее при проведении процесса в менее полярном растворителе (в циклогексане).

Останавливаясь на инициировании полимеризации комплексами с участием воды и других кислородсодержащих соединений, укажем, что в отличие от алкилгалоидов, обычно образующих с галоидными металлами только комплексы состава 1:1*, эти вещества способны давать с ними ряд аддуктов. Существенно, что последние могут резко отличаться по своей каталитической активности, как это уже давно показано на BF_3 ⁶ и в более позднее время на хлоридах олова³⁵, алюминия¹¹ и титана¹². Как мы отмечали выше, из результатов работ^{32, 35} следует, что в системе стирол — $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ истинным каталитическим агентом является моногидрат трихлороловянной кислоты, а присутствующие в ней моно- и дигидраты четыреххлористого олова практически неактивны. Это доказывается: а) наличием максимума на кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации воды в области, отвечающей отношению $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4 = 2$ и б) постепенным нарастанием скорости перед достижением ее максимального значения.

Предполагается, что в течение этого периода идет реакция



и что замедленность полимеризации обусловлена появлением HCl **. Иницирование проходит через стадию образования неионизированного комплекса с мономером $\text{M} \cdot \text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при взаимодействии со следующей молекулой мономера образует первый активный центр, способный к дальнейшему росту $\text{HM}_2^+[\text{SnCl}_3(\text{OH})_2]^-$. Из отсутствия индукционного периода для той же системы в дихлорэтаноле делается заключение, что здесь инициирование осуществляется за счет самого дигидрата, но также с участием мономера в акте образования первичных центров полимеризации:



Как показали Овербергер и сотрудники⁵⁸, в той же системе, но в присутствии нитробензола, максимальная скорость в растворителе, состоящем из 30% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и 70% CCl_4 , отмечается при $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4 = 1$. Авторы принимают, что возбудителем процесса здесь является моногидрат четыреххлористого олова.

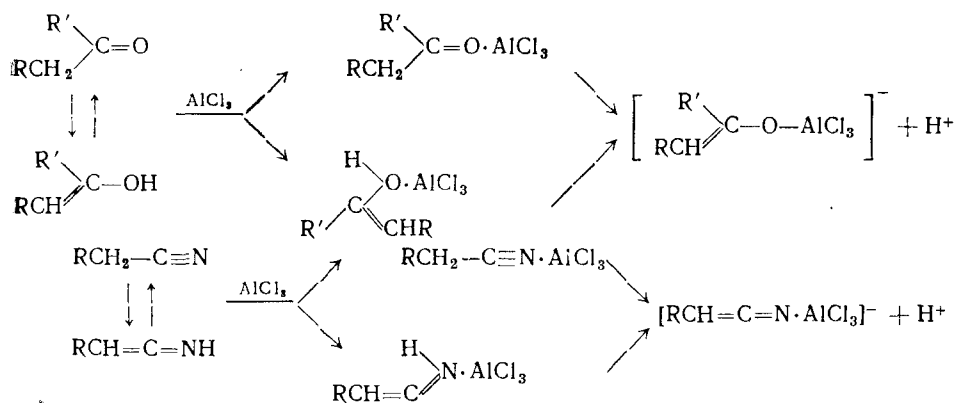
Наличие четырех различных по составу каталитических комплексов типа $n\text{AlCl}_3 \cdot m\text{ROH}$, где R — алкилы от метила до бутила, установил

* Зламал и Амброж⁵⁷ указывают, что в системах кислота Льюиса — галогеналкил могут образовываться и более сложные комплексы, например RAl_2Cl_7 .

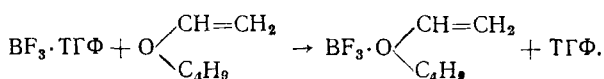
** В данных условиях HCl как инициатор приводит к образованию только низкомолекулярных продуктов, что при использовании дилатометрической методики практически неощутимо.

Зламал¹¹. Наибольшая активность отмечена во всех случаях для комплексов состава 1:1, что было показано при полимеризации изобутилена в растворе хлористого этила. Тем же автором совместно с Амброжем⁵⁷ установлено аналогичное явление для большого числа разнообразных кислород-, серу- и азотсодержащих соединений. При полимеризации изобутилена под влиянием комплексов хлористого алюминия с альдегидами, кетонами, сложными эфирами, водой, сероводородом, ацетонитрилом и др. наибольший каталитический эффект проявляется при эквимолекулярном соотношении между указанными соединениями и хлористым алюминием. Затруднения в интерпретации этих фактов состоят в том, что в системах подобного рода изменение соотношения сокатализатор : катализатор сопряжено не только с образованием комплекса иного состава, но и с возможностью принципиального изменения роли сокатализатора. За пределами некоторого соотношения, чаще всего равного 2 или 3, последний часто становится агентом обрыва, что особенно хорошо известно для воды и спиртов. Тот же вывод сделан по поводу перечисленных выше соединений⁵⁷. Проявление двойственного характера агентами подобного рода (CH_3OH , органическими кислотами) отметили Хигасимура и Окамура⁵⁹ при полимеризации стирола под влиянием четыреххлористого олова. Поэтому зависимость эффективности системы от концентрации одного из компонентов каталитического комплекса не всегда может трактоваться однозначно. Это становится особенно очевидным при рассмотрении данных о связи между составом комплекса и степенью полимеризации, на которых мы остановимся в следующем разделе.

Авторы не касаются вопроса о природе ионов, образующихся из указанных комплексов, но ионизацию последних легче себе представить с отщеплением протона, чем иона карбония:

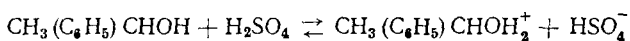


Эти схемы не подтверждены экспериментально, они основаны только на факте инициирования катионной полимеризации соответствующими парами катализатор — сокатализатор. Напротив, из отсутствия полимеризации стирола под влиянием комплекса фтористого бора с тетрагидрофураном (ТГФ)⁶⁰, с такой же очевидностью вытекает, что комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в использованных авторами условиях (30° в бензольном растворе) не ионизируется. Из того обстоятельства, что указанный комплекс вызывает полимеризацию винилбутилового эфира, сделано заключение, что инициированию предшествует обменная реакция исходного комплекса с мономером:



Любопытно, что сам тетрагидрофуран может быть превращен под влиянием комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в полимер, имеющий молекулярный вес до 400 000, для чего, однако, требуется концентрация катализатора не менее 5% к мономеру⁶¹.

В заключение упомянем, что в последнее время помимо общеизвестных доводов в пользу течения рассматриваемого процесса через катионы как промежуточные образования (природа катализаторов, нуклеофильный характер мономеров, ингибирование анионами и др.), появились прямые доказательства их существования. Идентификация ионов удавалась ранее только в некоторых модельных системах, например для пары $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^2$, но не в условиях процесса полимеризации, поэтому истинная природа мономерных ионов не подтверждалась прямыми экспериментальными фактами. Джордан и Трилор^{62, 63} спектроскопическим методом установили наличие ионов $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$ при полимеризации стирола под влиянием AlCl_3 или SnCl_4 в дихлорэтано и в четыреххлористом углероде. Те же авторы приходят к заключению, что при полимеризации стирола под влиянием серной кислоты первичные мономерные ионы $\text{CH}_3 + \dot{\text{C}}\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5$ переходят, благодаря присутствию воды, в ионы $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHONH}_2^+$. Последнее обосновывается близостью полос поглощения раствора стирола в серной кислоте с полосами поглощения 1-фенилэтилового спирта, ионизирующего по схеме:



Изучая электропроводность системы стирол — $\text{SnCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$ Метц⁶⁴ установил наличие ионов, что наблюдается только при одновременном присутствии катализатора и мономера. Это явление иллюстрирует приведенные выше кинетические данные³⁵ об участии мономера в ионизации каталитического комплекса в средах с малой полярностью.

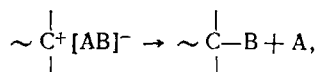
Рассмотренные результаты показывают, что при исследовании механизма иницирования катионной полимеризации речь должна идти не столько о создании обобщенного подхода к любой системе, сколько об установлении границ приложимости того или иного типа возбуждения процесса к изучаемому случаю.

III. РОСТ И ОГРАНИЧЕНИЕ РОСТА ЦЕПЕЙ

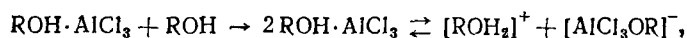
Большинство вопросов, возникающих в связи с рассмотрением стадий роста и обрыва цепи при катионной полимеризации, связано с истинной природой растущей цепи, которой может быть приписан характер свободного иона, ионной пары и недиссоциированного комплекса, способного к обратимой ионизации. Вероятность сосуществования этих состояний и их наложения друг на друга является одной из причин, приводящих к усложнению кинетических зависимостей и затрудняющих их трактовку.

Специфика реакций обрыва при катионной полимеризации, как мы отмечали во введении, состоит в том, что они крайне редко связаны с необратимым исчезновением активных центров. В большинстве случаев при реакциях ограничения роста цепи регенерируются либо сами активные центры, либо источники их образования — каталитические

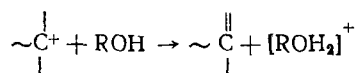
комплексы. В этом смысле подобные акты должны скорее рассматриваться как передача цепи на противоион, а не как кинетический обрыв. Из всех возможных типов реакций, приводящих к прекращению роста цепи (подробно см.⁹), если исключить случаи прямого ингибирования за счет посторонних агентов, только один может быть квалифицирован как кинетический обрыв, а именно, захват аниона, связанный с разрушением каталитического комплекса:



где В — гидроксильная группа или кислотный остаток. Такие случаи, наблюдающиеся довольно редко, отмечены, например, при полимеризации изобутилена под влиянием комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ ⁶ и $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹³, а также при полимеризации винилфенилового эфира под влиянием $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ⁶⁵, что доказано наличием соответствующих групп в полимере. Обрыв такого типа возможен и при использовании в качестве катализаторов протонных кислот; роль его в неполярных средах при этом настолько возрастает, что процесс полимеризации практически полностью подавляется^{23, 66}. Наиболее частый случай обрыва — регенерирование активного центра — для систем, не содержащих посторонних источников ионов, является преимущественно реакцией растущего иона с противоионом. Обычное допущение, что ионная пара растущая цепь — противоион связана электростатическим взаимодействием, приводит к заключению о мономолекулярном характере реакции между ними. Последнее подтверждается данными, указывающими на независимость степени полимеризации от концентрации катализатора^{6, 8}. Однако, как показано в работах Зламала, Амброжа и Веселы^{11, 12, 57, 67}, молекулярный вес полимера в определенных случаях зависит от концентрации каталитического комплекса, причем действительно существуют широкие области, в которых степень полимеризации почти не меняется с изменением концентрации катализатора⁶⁷. Это позволило заключить¹¹, что представление о мономолекулярном обрыве возникло на основе изучения процесса именно в этих специфических областях, чему был необдуманно придан общий характер. Правомерность данной точки зрения иллюстрируется результатами исследования полимеризации изобутилена под влиянием различных комплексов $n\text{ROH} \cdot m\text{AlCl}_3$ в растворе хлористого этила¹¹. При сопоставлении зависимости молекулярного веса полимера и электропроводности системы от соотношения ROH/AlCl_3 оказалось, что наибольшему значению молекулярного веса отвечает наименьшая электропроводность. Последняя установлена для эквимолекулярного соотношения между указанными компонентами. В то же время, как уже упоминалось, для данной каталитической системы существует ряд комплексов, отличающихся по составу, а именно $4\text{ROH} \cdot \text{AlCl}_3$, $2\text{ROH} \cdot \text{AlCl}_3$, $\text{ROH} \cdot \text{AlCl}_3$ и $\text{ROH} \cdot 2\text{AlCl}_3$. Поэтому в случае, когда $\text{ROH}/\text{AlCl}_3 > 1$, свободный со-катализатор отсутствует, так как его избыток против эквимолекулярного соотношения приводит к образованию других комплексов, которые характеризуются иной степенью ионизации. На этом основании сделан вывод¹¹, что уменьшение молекулярного веса полимера при увеличении концентрации спирта вызывается ростом концентрации анионов за счет более ионизированного комплекса. Эта точка зрения позволяет считать обрыв прямым следствием реакции образования свободных анионов:



а не результатом взаимодействия растущей цепи с сокатализатором:

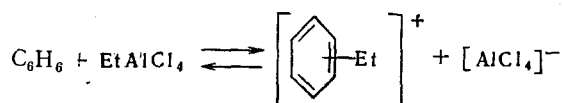


При сохранении постоянства соотношения компонентов каталитического комплекса и при учете роли очень малых количеств примесей, способных действовать как агенты обрыва, Зламал¹¹ установил обратную пропорциональность между концентрацией комплекса и молекулярным весом полимера, что указывает на бимолекулярный механизм обрыва, т. е. на обрыв растущего катиона свободными анионами. Обосновывая концепцию роста свободных макрокатионов, Веселы¹² указывает, что главные доводы в пользу роста ионных пар — низкая степень их диссоциации и отсутствие дробного порядка зависимости скорости и степени полимеризации от концентрации катализатора — вызывают возражения. По расчетам автора¹², в обычных условиях катионной полимеризации, т. е. при концентрации катализатора 0,0001—0,001 мол/л и при диэлектрической постоянной около 9 или выше, ионизация должна быть значительной. Во-вторых, кинетические данные, известные из литературы, нередко показывают отклонения скорости и степени полимеризации от первого порядка по катализатору, что обычно игнорируется. В связи с этим автор цитирует работы Норриша⁶⁸ и Брауна⁶⁹ по полимеризации изобутилена, в которых порядок реакции по сокатализатору соответственно равен 0,8 и 1—3,5. Отклонения подобного рода отмечены и в других случаях, например, при полимеризации стирола^{60, 70}.

По-видимому, подобное представление, основанное на экспериментальных результатах исследователей чешской школы, может быть распространено на другие системы, для чего требуются кинетические исследования при соблюдении условий, указанных выше — сохранения постоянства соотношения катализатор — сокатализатор и исключения агентов, обрывающих цепь. Пока еще трудно оценить возможные границы приложимости трактовки такого рода к разнообразным случаям катионной полимеризации, поскольку даже для довольно близких систем наблюдаются существенные различия, что отмечает и сам Веселы¹². Так, при полимеризации изобутилена в растворе хлористого этила под влиянием эфирата четыреххлористого титана изменение соотношения компонентов катализатора сказывается на молекулярном весе полимера только при $\text{Et}_2\text{O}/\text{TiCl}_4 > 1$. При избытке TiCl_4 электропроводность системы не меняется, следовательно, количество ионов остается постоянным; поэтому молекулярный вес полимера в этих условиях не зависит от концентрации TiCl_4 . С другой стороны, при полимеризации изобутилена под влиянием моноэфирата хлористого алюминия, который очень мало ионизирован, избыток любого компонента приводит к образованию более диссоциированных комплексов, что следует из данных по электропроводности. Этому отвечает резкое падение молекулярного веса полимера при нарушении эквимолекулярного соотношения $\text{Et}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ в любую сторону (рис. 1).

Качественно близкая картина наблюдается в системе изобутилен — хлористый этил — AlCl_3 — бензол, которую изучили Зламал и Казда⁵⁵. Здесь, при соотношении $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AlCl}_3$ около 400 удельная электропроводность проходит через максимум, чему отвечает наименьшее значение молекулярного веса полимера. Такая зависимость отсутствует, если заменить хлористый алюминий его комплексом с этиловым спиртом. В этом случае электропроводность реакционной смеси и молекулярный вес полимера понижаются с увеличением концентрации бензола. Как

указывают авторы, это различие определяется относительной основностью и полярностью участвующих в полимеризации компонентов. Повышение электропроводности каталитического комплекса в отсутствие этилового спирта можно объяснить реакцией:



в которой проявляются свойства бензола как донора электронов. Однако вытеснение бензолом этилового спирта из комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{EtOH}$ невозможно; введение бензола вызывает здесь только понижение диэлектрической постоянной. Это заключение подтверждается данными о влиянии гексана в аналогичных условиях. Как показано, гексан, неспособный к комплексообразованию, приводит к уменьшению электропроводности систем для обоих комплексов. Весьма интересно, что в отношении молекулярного веса полимера зависимости оказываются различными. Так, разбавление системы изобутилен — хлористый этил — AlCl_3 гексаном приводит к повышению молекулярного веса полимера. Объяснение этого факта можно видеть в обрыве цепи свободными анионами, концентрация которых падает с уменьшением полярности среды. Для комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{EtOH}$ этого не наблюдается.

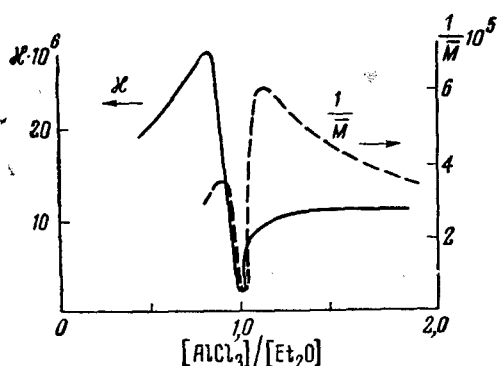
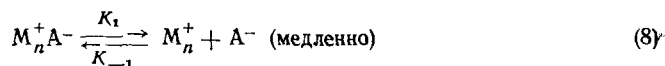


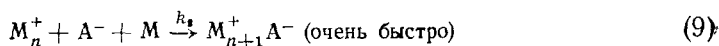
Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности раствора (при 25°) и молекулярного веса полиизобутилена (температура полимеризации — 78,5°) от отношения $\text{AlCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$. Растворитель — хлористый этил

Таким образом, становится очевидным, что механизм, предложенный Веселы и сотрудниками, является одним из возможных типов обрыва, который в определенных условиях может приобретать решающее значение. Вероятность его реализации особенно возрастает для систем катализатор — сокатализатор, способных давать несколько каталитических комплексов, заметно различающихся по степени ионизации.

В известной связи с изложенными результатами находятся исследования Кеннеди и Томаса^{15, 37, 71-74} по полимеризации изобутилена, которые представляют значительный интерес, благодаря найденным необычным кинетическим зависимостям и их интерпретации. Проводя процесс под влиянием хлористого алюминия в различных средах, авторы установили^{73, 74} обратную зависимость между концентрацией мономера и степенью полимеризации. Только в области низких концентраций зависимость между этими параметрами становится прямой (см. рис. 2).

Для объяснения этого факта авторы допускают, что рост, так же как и иницирование, протекают лишь при условии диссоциации ионной пары [уравнения (8), (9)], тогда как передача на мономер идет за счет реакции недиссоциированной ионной пары с мономером [уравнение (10)]:





где K_1 — константа диссоциации, k_2 — константа скорости реакции роста, k_4 — константа скорости реакции передачи цепи на мономер, P — полимер. Включение указанных стадий в обычную кинетическую схему стационарного процесса катионной полимеризации приводит к зависимости:

$$\bar{P} = \frac{K_1 k_2 [M]}{(k_2 [M] + K_{-1})(k_3 [X] + k_4 [M])}$$

Здесь k_3 — константа скорости реакции обрыва, X — агент обрыва. При условии $K_{-1} \ll k_2 [M]$ она приобретает вид, отвечающий описанным экспериментальным данным.

С этой точки зрения обратная зависимость \bar{P} от $[M]$ является результатом того, что увеличение концентрации мономера, при относительно больших его значениях влияет только на увеличение скорости реакции передачи цепи на мономер, но не на реакцию роста, поскольку скорость последней определяется медленно протекающей стадией ионизации комплекса $M^+ A^-$. В области малых значений $[M]$ создаются условия, при которых $k_2 [M] \ll K_1$, что и приводит к прямой зависимости \bar{P} от $[M]$.

Предложенная схема процесса может вызывать некоторые возражения. Если допустить существование различия между актами роста и передачи на мономер (8), (10), то из него еще не следует, что для диссоциированной ионной пары передача исключена. Тем более трудно считать преимущественным течение реакции передачи по уравнению (10). Тем не менее иные удовлетворительные объяснения установленным Кеннеди и Томасом фактом отсутствуют. Можно было бы, например, исходя из роли диэлектрической постоянной в катионной полимеризации, которая обычно сводится к влиянию на разделение ионной пары, т. е. на скорость и степень полимеризации, дать приведенным выше результатам другое толкование. Ведь уменьшение концентрации мономера при проведении процесса в полярной среде неизбежно влечет за собой увеличение диэлектрической постоянной. Это предположение опровергается данными тех же авторов по полимеризации изобутилена в тройных смесях мономер — галоидалкил — сероуглерод⁷³. В этом случае, благодаря близости значений диэлектрической постоянной для сероуглерода и изобутилена, удалось сохранять ее на одном уровне при изменении концентрации мономера в растворе. Характер зависимости степени полимеризации от концентрации мономера в этой системе остался прежним. Как показано, уменьшение значения $[M]$ от 3 до 1 *мол/л* приводит к существенному увеличению степени полимеризации. Уже дальнейшее уменьшение $[M]$ понижает степень полимеризации. Для устранения противоречий между литера-

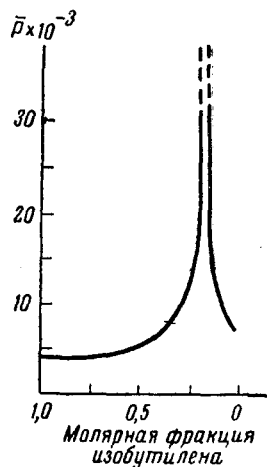


Рис. 2. Влияние концентрации мономера на степень полимеризации изобутилена при -78° . Катализатор — $AlCl_3$, растворитель — хлористый метил

турными сведениями о влиянии диэлектрической постоянной и своими результатами авторы вводят понятие об «эффективной диэлектрической постоянной». Речь идет о своеобразной топохимической трактовке процесса, по которой допускается различие между диэлектрической постоянной во всем реакционном объеме и в сольватных оболочках, окружающих дискретные участки, в которых разыгрываются элементарные акты полимеризации. Такое допущение позволяет полагать, что уже небольшое количество полярного растворителя достаточно для создания высокой диэлектрической постоянной вокруг растущего центра. Дальнейшее увеличение концентрации полярного агента будет тогда увеличивать диэлектрическую постоянную в массе, не влияя на «эффективную диэлектрическую постоянную». Такой подход объясняет отсутствие увеличения молекулярного веса полиизобутилена с увеличением диэлектрической постоянной среды при повышении концентрации хлористого метила⁷². По представлению авторов⁷³, то его количество,

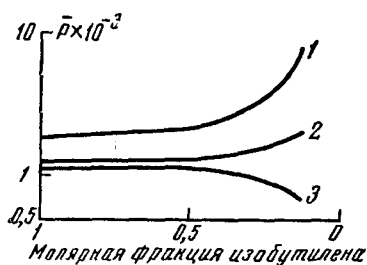


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации изобутилена от концентрации мономера при разных температурах. Катализатор AlCl_3 , растворитель — хлористый метил.
1 — 78°; 2 — 50°; 3 — 30°

которое вводится вместе с катализатором (в качестве такового использовался хлористый алюминий в растворе хлористого метила) создает необходимую «эффективную диэлектрическую постоянную».

Другое весьма существенное заключение, полученное Кеннеди и Томасом при изучении полимеризации изобутилена, касается температурного хода зависимости степени полимеризации от концентрации мономера. Найдено¹⁵, что кривые зависимости степень полимеризации — обратная температура имеют различный наклон для разных концентраций мономера и пересекаются в одной точке. Специальными опытами, проведенными при температуре, отвечающей

точке пересечения, было показано, что степень полимеризации в этих условиях действительно не зависит от концентрации мономера. Если выразить полученные данные в виде функции степени полимеризации от концентрации мономера при различных температурах, то выявляются четкие области независимости \bar{P} от $[M]$ примерно в одинаковом для разных температур концентрационном интервале. Дальнейший ход кривых определяется температурой полимеризации: понижение температуры приводит к обратной зависимости, повышение — к прямой (рис. 3). На этом основании вводится представление о температуре инверсии, при которой зависимость \bar{P} от $[M]$ меняет свой знак. Показано, что температура инверсии зависит от среды. В хлористом метиле, винилхлориде и в хлористом этиле она соответственно равна -42 , -52 и -55° .

Существование температуры инверсии указывает на наличие области, в которой выравниваются обе тенденции — прямая («обычная») и обратная («аномальная») зависимость степени полимеризации от концентрации мономера. Этот новый и весьма интересный факт находится в тесной связи с зависимостью реакций ограничения цепи от экспериментальных условий, главным образом от температуры и концентрации мономера. Очевидно, решающую роль играют реакции передачи, а не обрыва, что следует из независимости конверсии от температуры при полимеризации изобутилена в интервале от -35 до -180° . Понижение

температуры приводит только к увеличению степени полимеризации^{15,71*}

Сходные явления, а именно наличие максимума на кривой зависимости \bar{P} от температуры, независимость \bar{P} от $[M]$ при низкой температуре, увеличение \bar{P} с уменьшением $[M]$ в определенной концентрационной области наблюдались и ранее⁷⁷⁻⁷⁹, но в большинстве случаев авторы ограничивались констатацией факта. Отметим, что Биддульф и Плеш⁷⁸ также пришли к выводу о решающей роли передачи цепи на мономер при полимеризации изобутилена под влиянием четыреххлористого титана с различными сокатализаторами. Основанием для этого послужило установленное ими отсутствие зависимости \bar{P} от $[M]$ при изучении процесса в хлористом этиле при -70° и в бромистом этиле ниже -60° . Сокатализатором в первом случае была трифторуксусная кислота, во втором — вода. Из этих результатов вытекает общность механизма полимеризации изобутилена под влиянием обеих систем.

Переход к другим иницирующим системам или к другим мономерам при сохранении тех же условий полимеризации часто приводит к значительному изменению удельного веса той или иной стадии процесса. В связи с этим уместно упомянуть сопоставление⁷⁸ с известными исследованиями Норриша и Рассела^{23, 68} по полимеризации изобутилена под влиянием комплексов $\text{SnCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ при -78° . Результаты указанных исследований резко отличаются от полученных в работе⁷⁸: найдена прямая зависимость \bar{P} от $[M]$, процесс идет с несравненно меньшей скоростью, значения молекулярных весов полимеров гораздо ниже. Совершенно очевидно, что в данном случае передача на мономер не является определяющей. Анализируя указанные различия, авторы приходят к заключению⁷⁸, что главной реакцией ограничения цепей здесь является обрыв на моногидрате четыреххлористого олова. Это обстоятельство и малая скорость иницирования приводят к принципиально иным зависимостям по сравнению с полимеризацией под влиянием галогенидов титана и алюминия, где иницирование — быстрая, а обрыв — медленная реакции^{**}.

Весьма интересны различия, которые установили Плеш и сотрудники при полимеризации изобутилена и стирола под влиянием системы $\text{TiCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ в хлористом метиле в сравнимых условиях. Для изобутилена⁴⁶ достижение 100% конверсии возможно лишь при наличии некоторого, вполне определенного для каждой температуры и для каждой концентрации мономера, количества воды. Остановившийся из-за недостатка сокатализатора процесс может быть оживлен путем введения новой порции воды. Обозначая количество воды, необходимое для 100%-ной конверсии через $[\text{H}_2\text{O}]_c$, авторы указывают, что начальная скорость процесса растет с увеличением количества воды при условии $[\text{H}_2\text{O}] < [\text{H}_2\text{O}]_c$ и не зависит от него при противоположном соотношении

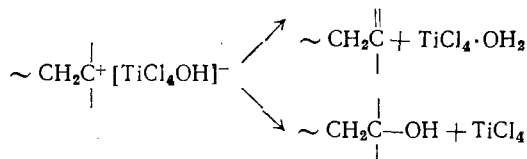
* Дальнейшее развитие этих исследований освещено в^{75, 76}, где показано, что температура инверсии наблюдается только в полярных средах и дана более полная интерпретация описанных явлений. Выражение для степени полимеризации авторы преобразовывают в

$$\bar{P} = \frac{K_1}{(k_4 - k_3)NS - k_3L}$$

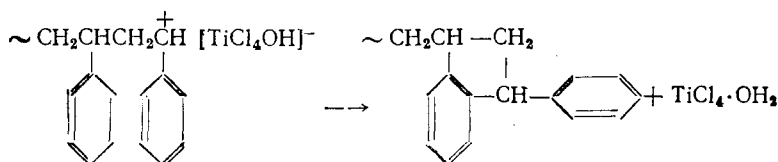
где N и S — молярные фракции мономера и растворителя соответственно, а L — сумма молей мономера и растворителя. Последнее позволяет найти граничные условия, отвечающие приведенным выше экспериментальным результатам и объяснить различие в ходе зависимости \bar{P} от $[M]$ в полярных и неполярных средах.

** В указанной работе Биддульфа и Плеша¹⁶ приведены также данные Рассела, которые ранее не публиковались.

указанных концентраций. Как установлено, величина $[H_2O]_c$ при концентрации мономера 0,1 мол/л лежит для температурного интервала от -90 до $+25^\circ$ в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Зависимость начальной скорости от концентрации мономера имеет первый порядок выше -30° и нулевой ниже -60° . Полная интерпретация этих фактов затруднительна, но не вызывает сомнения существование быстрой реакции обрыва с участием воды. Для стирола¹⁹, полимеризация которого была изучена при температуре от -90 до -30° , установлена независимость \bar{P} от $[M]$, второй порядок начальной скорости по мономеру, а главное — отсутствие кинетического обрыва, подобного тому, который был обнаружен в случае изобутилена. Более того, здесь реакция, остановившаяся из-за полного исчерпания мономера, не сопровождается гибелью активных центров. Введение дополнительной порции мономера приводит к возобновлению процесса, что позволяет авторам считать указанный факт первым случаем установления «живых» полимеров при катионной полимеризации. На этом основании Плеш полагает, что если для изобутилена, в полимерах которого наряду с винилиденовыми конечными группами обнаружены гидроксильные⁴⁶, идут обе реакции — ограничения цепей:

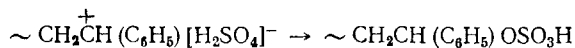


то для стирола¹⁹ наиболее вероятной оказывается реакция циклизации с регенерацией каталитического комплекса:



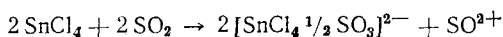
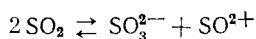
Образование индановых колец при катионной полимеризации стирола, α -метилстирола, стильбена является хорошо известным фактом^{6, 23}, но, по данным Пеппера и сотрудников^{80–82}, для стирола этот тип ограничения роста цепи не является преимущественным. В последнее время установлено⁸², что индановые кольца при полимеризации стирола возникают в результате реакции передачи цепи на мономер; обрыв с регенерацией катализатора приводит к образованию ненасыщенных конечных групп.

Аналогичные различия — наличие необратимого кинетического обрыва и его отсутствие — установлены Пеппером при полимеризации одного и того же мономера, а именно стирола, под влиянием различных протонных кислот. В случае серной кислоты^{83, 84} быстрая реакция может оборваться из-за недостатка катализатора до исчерпания мономера. Добавление кислоты позволяет довести процесс до конца. Это приводит к предположению о существовании реакции:



При полимеризации стирола под влиянием $HClO_4$ ²² наблюдается такой же эффект, который отметил Плеш в системе стирол — $TiCl_4$ ¹⁹, т. е. безобрывность процесса. К работам Пеппера по полимеризации стирола протонными кислотами мы вернемся несколько ниже.

Необходимо указать, что из возможности продолжения процесса за счет пополнения реакционной смеси новой порцией мономера еще не следует, что речь идет о «живых» полимерах в том понимании, которое принято для анионной полимеризации. При анионной полимеризации сохранение активности реакционной смеси после исчерпания мономера связано с принципиальной безобрывностью процесса и является результатом существования «живых» макроанионов или полимеров со способными к диссоциации концевыми группами типа C^--Me^+ . Активность системы при катионной полимеризации может сохраняться и при отсутствии «живых» макрокатионов, поскольку здесь отсутствие кинетического обрыва не исключает существования реакций ограничения цепей с регенерацией активного комплекса; ясно, что оживление процесса при пополнении реакционной смеси мономером будет обусловлено наличием в системе вернувшегося из процесса каталитического комплекса. В общем случае следует считаться с возможностью создания после исчерпания мономера равновесия между полимерной цепью и каталитическим комплексом. При отсутствии изомеризации макрокатионов в менее активные образования, подобное равновесие означало бы «неистребимость» живых цепей. Прямым указанием на существование «живых» макрокатионов мог бы служить рост молекулярного веса полимера после введения дополнительной порции мономера или синтез блок-сополимеров подобно тому, как этого удастся достичь на основе «живых» полимеров при анионной полимеризации. Однако для катионной полимеризации подобные факты пока неизвестны. Помимо упомянутых выше работ, данные, позволяющие говорить о существовании «живых» макрокатионов, получили Асами и Токура^{85, 86}, изучившие полимеризацию стирола в системах $SnCl_4-SO_2$ и $BF_3 \cdot OEt_2-SO_2$ при температуре от 0 до 25°. Здесь найдена линейная зависимость между степенью полимеризации и отношением мономер/катализатор, что ранее при катионной полимеризации не отмечалось и не может быть объяснено при помощи обычных схем процесса. Далее показано, что жидкий сернистый ангидрид, выполняющий в данном случае роль сокатализатора, кроме этого, благодаря своему полярному характеру ($\epsilon=15,6$ и 13,7 при 0 и 25° соответственно⁸⁵) сильно сольватирует растущие катионы и противоионы, что практически исключает реакцию обрыва. Последнее вытекает из быстрой и количественной полимеризации, в результате которой образуется полистирол с необычно высоким для катионного процесса молекулярным весом, достигающим (в случае $SnCl_4$) 90 000 *. Все это приводит к заключению о развитии полимеризации на «живых» цепях. Отметим, что для возникновения начальных активных центров авторами предложена следующая схема:



Огромная роль сольватации растущих цепей при катионной полимеризации была уже раньше убедительно показана Шварцем и сотрудниками⁶⁶ при полимеризации стирола под влиянием трифторуксусной кислоты. Как оказалось, в этой системе решающую роль играет поря-

* Полистирол с высоким молекулярным весом может быть получен и в других системах, но это требует низкой температуры процесса. Так, при полимеризации стирола под влиянием серной кислоты в растворе хлористого метилена при -78° образуется полимер с $M=85\,000$. В этой же системе при 0° молекулярный вес образующегося полимера равен 4500⁸⁷.

док введения компонентов. При прибавлении кислоты к мономеру образуется только продукт присоединения элементов кислоты к двойной связи стирола, так как низкая полярность среды полностью исключает здесь развитие полимеризации. В случае введения мономера в кислоту стирол мгновенно количественно полимеризуется с образованием полимера, имеющего молекулярный вес более 20 000.

Своеобразные кинетические черты катионной полимеризации часто ставят под сомнение правомерность интерпретации того или иного случая с точки зрения квазистационарного состояния. Стремительное развитие реакции и быстрое ее завершение во многих катионных системах привели к концепции о нестационарности процесса, которая была вы-

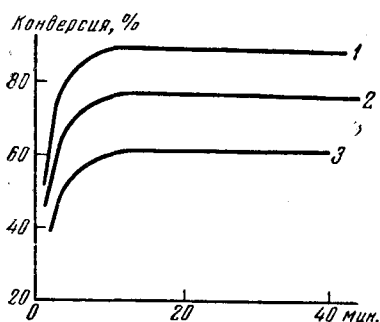


Рис. 4. Кинетика полимеризации стирола под влиянием H_2SO_4 при 25° в дихлорэтане. Концентрация катализатора $моль/л \cdot 10^{-3}$: 1—3,4; 2—1,7; 3—0,81

двинута Пеппером еще в прежние годы^{6,9} и последовательно развивалась им и его школой в дальнейшем^{21, 83, 84, 88–90}. Центральным моментом в решении этого вопроса является относительное значение констант скоростей отдельных стадий, в особенности константы скорости реакции иницирования. О стационарном состоянии при полимеризации можно говорить, если константа скорости реакции иницирования мала по сравнению с константой скорости реакции роста (конечно, при наличии реакции обрыва), как это имеет место при радикальной полимеризации, где указанные величины различаются на 6–7 порядков. На конкретных примерах, изученных Пеппером и сотрудниками, а именно на полимеризации стирола сильными кислотами в

полярных средах, нетрудно видеть, что здесь соотношение совершенно иное. Так, для системы стирол — серная кислота — дихлорэтан наблюдается взрывной характер реакции⁸². Понижение скорости полимеризации за счет уменьшения концентрации мономера до $[M] \ll 0,35$ и катализатора до $[C] \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ позволило изучить процесс в изотермических условиях и установить, что он резко обрывается до полного исчерпания мономера (рис. 4). В этом проявляется нестационарность полимеризации стирола в данной системе, что, как полагают авторы, обусловлено исключительно высокой скоростью иницирования при соотношении $k_1 \gg k_2$ (где k_1 — константа скорости реакции иницирования) и при относительно быстрой реакции обрыва*, определяющей общую продолжительность реакции, полупериод которой составляет при 25° около 2 минут. При полимеризации стирола в дихлорэтане под влиянием ряда других кислот установлены аналогичные явления⁸³. Существенное отличие найдено для хлорной кислоты²². Здесь при сохранении соотношения $k_1 \gg k_2$ установлено отсутствие необратимого обрыва и реакция, протекающая до полного исчерпания мономера, имеет вплоть до конверсии 95% и выше первый порядок по мономеру и константу скорости, пропорциональную начальной концентрации кислоты. Показано, что в этой системе мгновенно устанавливается наличие полос поглощения при 4100 \AA , найденных при полимеризации стирола под влиянием $AlCl_3$ и $SnCl_4^{62}$ и приписываемых иону карбония, причем их интенсивность не меняется во времени. Таким образом, в дан-

* Имеется в виду необратимый обрыв.

ном случае, благодаря быстрому инициированию и отсутствию обрыва, немедленно создается постоянная концентрация активных центров, равная исходной концентрации кислоты, т. е. процесс в этом смысле является стационарным. Как отмечают сами авторы²², основной вывод данного исследования находится в согласии с результатами Окамуры и сотрудников^{20, 21}, показавшими на совершенно других системах, а именно иод — простые виниловые эфиры и иод — параметоксистирол, что концентрация активных центров составляет 30—90% от общего количества возбuditеля. Отсюда следует, что даже для этого довольно малоактивного катализатора инициирование должно быть очень быстрым.

Изложенные результаты дают основание для рассмотрения с той же точки зрения некоторых других процессов, например низкотемпературной полимеризации изобутилена, течение которой в определенных условиях имеет сходные черты с полимеризацией стирола под влиянием протонных кислот. Для полимеризации изобутилена можно было бы также принять соотношение $k_1 \gg k_2$, а это означало бы, что стационарность здесь возможна только при отсутствии кинетического обрыва. Подобный подход, как нам кажется, в большей степени приложим к этому процессу, чем схема Кеннеди⁷³, в которой рост представлен как двухстадийная реакция, где скорость определяется медленной диссоциацией ионной пары, а каждый акт присоединения очередной молекулы мономера вновь приводит к недиссоциированной форме [см. уравнения (8), (9)]. Ясно, что этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Исследования Пеппера и сотрудников дали возможность подойти по новому к энергетике катионной полимеризации. До появления сведений об абсолютных константах скоростей отдельных стадий этого процесса, которые еще недавно полностью отсутствовали, господствовало убеждение, что константа скорости роста при катионной полимеризации должна быть существенно выше, чем при радикальной, вследствие меньшей энергии активации реакции роста для первого случая. В пользу этого, казалось бы, говорили известные факты отрицательного температурного хода валовой скорости процесса. При полимеризации стирола под влиянием HClO_4 Пеппер²², благодаря отсутствию обрыва и соотношению $k_1 \gg k_2$ смог принять константы общей скорости полимеризации, полученные непосредственно из эксперимента, за абсолютные константы скорости реакции роста, а общую энергию активации — за энергию активации роста. Для температурного интервала $-30, +25^\circ$ и диэлектрической постоянной около 10 эта величина оказалась равной 8,3 ккал/моль. Понижение диэлектрической постоянной за счет изменения концентрации мономера или перехода к другим реакционным средам приводит к увеличению энергии активации, которая при $\epsilon = 5,16$ доходит до 13,0. Принимая на основании данных, полученных для HClO_4 , за энергию активации роста при полимеризации стирола под влиянием H_2SO_4 , величину 8,5 ккал/моль, Пеппер⁸⁴ установил значения для энергии активации реакций необратимого обрыва (13,5), обратимого обрыва с регенерацией катализатора (12,5) и передачи на мономер в системе стирол — H_2SO_4 — дихлорэтан (16,0 ккал/моль)*. Найденные величины находятся в совершенно ином отношении к соответствующим значениям для радикальной полимеризации, чем это ожидалось ранее. Для реакции роста при катионной полимеризации получена

* Для констант скоростей соответствующих реакций при 25° найдены значения⁸⁴: реакция роста 7,6 л/моль·сек., необратимый обрыв $6,7 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹, обратимый обрыв $0,049$ сек⁻¹, передача на мономер 0,12 л/моль·сек.

не меньшая, а даже несколько бо́льшая величина (энергия активации реакции роста при радикальной полимеризации стирола равна, по данным разных авторов, 6,9—7,8 ккал/моль^{91, 92}), а для остальных реакций значения энергии активации оказались значительно выше, чем можно было предполагать. Указанные величины интересны и тем, что они позволяют просто объяснить отрицательное значение общей энергии активации, а также большие общие скорости процесса, которые ранее часто относили за счет низкой энергии активации реакции роста. При условии $k_1 \gg k_2$ концентрация активных центров окажется близкой к исходной концентрации возбuditеля, а при отсутствии необратимого обрыва — равной ей, т. е. величиной порядка $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В то же время обычная для радикальной полимеризации концентрация активных центров составляет всего $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Таким образом, даже при близких значениях констант скоростей роста этих процессов различие в суммарных скоростях полимеризации должно быть очень большим.

Весьма желательно оценить, в какой степени приведенные количественные данные и следствия из них приложимы к другим системам. В пользу того, что значения, полученные Пеппером, могут оказаться достаточно типичными и для других случаев, говорит близость между установленным им в цитированной работе значением $E_3 - E_2 = 4,2$ ккал/моль и данными Иманиси и др.⁹³, которые нашли значение той же разностной величины при полимеризации изобутилена под влиянием $TiCl_4$ и $SnCl_4$ (соответственно 4,0 и 4,3 в гексане и 4,0 и 3,4 ккал/моль в хлороформе). При попытке обобщить эти результаты можно полагать правдоподобным, что когда наблюдается отрицательная общая энергия активации процесса катионной полимеризации (или положительная, но мало отличающаяся от нуля), соотношение между энергиями активации отдельных стадий будет примерно таким, как это было найдено для системы H_2SO_4 — стирол. Напротив, для катионной полимеризации в системах, в которых процесс характеризуется относительно высокой положительной общей энергией активации, следует считать с большой вероятностью того, что здесь существенный вклад вносит энергия активации реакции инициирования. Это не должно, однако, затрагивать абсолютных значений энергии активации остальных элементарных стадий процесса.

IV. РОЛЬ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА

Представление о растущей цепи как о ионной паре требует еще одного аспекта рассмотрения. Речь идет о влиянии противоиона на скорость роста цепи и на характер ее формирования, т. е. на микроструктуру полимера. Этот вопрос весьма интересен, по крайней мере, в двух отношениях. Прежде всего он связан с проблемой регулирования скорости процесса и строения элементарных звеньев полимерной цепи. Во-вторых, здесь можно видеть подход к выяснению истинной природы растущей цепи в том смысле, в котором это упоминалось вначале настоящего раздела, поскольку указанные параметры не должны зависеть от характера возбuditеля, когда активными центрами являются свободные макрокатионы. Сведения, существующие о связи между природой катализатора и особенностями катионной полимеризации, несмотря на их многочисленность, лишь в ограниченном числе случаев могут быть использованы для количественной оценки затронутых явлений. Говоря о влиянии противоиона на скорость реакции роста (остановимся сначала на этой стороне процесса) необходимо считаться с большой чувствительностью катионной полимеризации к изменению полярности

среды, а главное с тем, что это может в различной степени относиться к разным элементарным стадиям. Поэтому сохранение прочих условий равными при переходе от одного противоиона к другому здесь крайне затруднено, особенно, если дело касается катионных возбудителей различного типа (например, кислот Льюиса и протонных кислот), для которых сопоставление казалось бы особенно ценным. Подобные соображения основаны на появившихся в последнее время данных, характери-

ТАБЛИЦА 1

Абсолютные константы реакции роста при катионной полимеризации

Мономер	Катализатор	Растворитель	t°, C	k_1 , л/моль·сек	Ссылки на ли- терату
Изобутилен *	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CH_2Cl_2	-30	14,3	20
	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CH_2Cl_2	-60	11,3	20
	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CH_2Cl_2	-90	12,8	20
Параметоксистирол	J_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	30	15,66	21
	J_2	CCl_4	30	0,13	21
Винилизобутиловый эфир	J_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	30	6,50	21
	J_2	CCl_4	30	0,04	21
Стирол	HClO_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	25	17,0	22
	HClO_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-30	0,7	22
	HClO_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ (соотношение 55 : 40)	25	0,4	22
	H_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	25	6,7	22
	SnCl_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	30	0,4	41
	J_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	30	0,003	41

* Плеш ¹⁷ недавно сообщил о своих предварительных результатах, в соответствии с которыми k_1 для изобутилена имеет порядок 10^4 л/моль·сек. Экспериментальные условия не приведены.

ТАБЛИЦА 2

Влияние природы катализатора и растворителя на отношение констант элементарных реакций полимеризации различных мономеров

Мономер	Катализатор	Сокатализатор	Растворитель	$t, ^{\circ}\text{C}$	$k_2/k_1 \times 10^4$	$k_3/k_2 \times 10^4$	Ссылки на ли- терату- ру
Стирол	TiCl_4	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_6 + 30$	30	32	150	94
	SnCl_4	H_2O	об. %	30	62	108	94
	BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	30	78	80	94
α -Метилстирол	BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	-50	6,4	91,0	95
	BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	CH_2Cl_2	-50	35,5	25,9	95
Изобутилен	TiCl_4	CCl_3COOH	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	-50	0,8	2,0	93
	SnCl_4	CCl_3COOH	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	-50	10,5	17,0	93
	TiCl_4	CCl_3COOH	CH_2Cl_2	-50	0,56	5,68	93
	SnCl_4	CCl_3COOH	CH_2Cl_2	-50	9,0	36,0	93
	TiCl_4	CCl_3COOH	CH_2Cl_2	-20	1,3	26,9	93
	SnCl_4	CCl_3COOH	CH_2Cl_2	-20	54,0	60,0	93
Винилметил- эфир	SnCl_4	CCl_3COOH	CH_2Cl_2	-50	29,2	15,2	96
	SnCl_4	CCl_3COOH	CH_2Cl_2	-20	44,0	32,0	96
	BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	CH_2Cl_2	-50	12,4	6,4	96
	BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	CH_2Cl_2	-20	14,4	31,2	96

зующих константу скорости реакции роста при катионной полимеризации в некоторых системах и ее зависимость от полярности среды. Отметим, что температура не всегда оказывает существенное влияние на указанную константу (табл. 1).

Окамура с сотрудниками⁹²⁻⁹⁶ провели специальные исследования по выяснению влияния природы противоиона на кинетику полимеризации стирола, α -метилстирола, изобутилена и метилвинилового эфира. В работах оценена связь между характером каталитического комплекса и отношениями констант k_3/k_2 и k_4/k_2 . Результаты (часть которых приведена в табл. 2) показывают существование определенных различий между этими величинами для разных катализаторов, что в большей степени проявляется для изобутилена. Это главный вывод, позволяющий утверждать, что специфика противоиона может быть отчетливо выра-

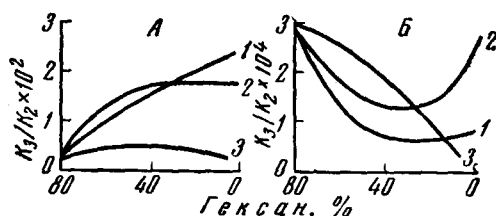


Рис. 5. Влияние полярности среды на отношение k_3/k_2 при полимеризации метилстирола под влиянием $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. А — при -20° ; Б — при -70° . Концентрация мономера 20 об.%. Реакционные среды: 1 — хлороформ — гексан; 2 — хлористый метилен — гексан; 3 — толуол — гексан

жена при помощи кинетических величин. Тем не менее установить какие-то закономерности общего характера не удастся. Обращает на себя, например, внимание, что отношение k_3/k_2 весьма чувствительно к переходу от гексана к хлористому метилу для системы эфират фтористого бора — α -метилстирол, но мало меняется при полимеризации изобутилена в тех же средах под влиянием хлоридов титана и олова. Неожиданным представляется отсутствие сглаживания различий в

значениях k_3/k_2 для разных катализаторов при повышении полярности среды. Казалось бы, увеличение диэлектрической постоянной должно подавлять специфику противоиона в силу ослабления связи ион — противоион и тем самым нивелировать значение величины k_3/k_2 при сохранении остальных экспериментальных условий. Однако сопоставление величин k_3/k_2 , установленных при полимеризации изобутилена в растворе гексана и в растворе хлористого метилена, показывает, что они меняются для обоих указанных возбудителей приблизительно в равной мере. Заметим также, что оперирование с отношениями констант, а не с их абсолютными значениями вносит существенные трудности в обсуждение изложенных результатов. Естественно полагать, что различие в природе противоиона может проявляться в реакциях роста и обрыва цепи в весьма разной степени, что относится как к данным для различных катализаторов, находящихся в равных условиях, так и к результатам для одного и того же катализатора в разных средах или при разных темпера-

ТАБЛИЦА 3
Диэлектрическая постоянная растворов α -метилстирола в разных средах⁹⁶

Компоненты, об. %					Диэлектрическая постоянная	
α -Метилстирол	п-Гексан	Толуол	Хлороформ	Хлористый метилен	-20°	-70°
100	—	—	—	—	2,65	2,77
20	80	—	—	—	2,09	2,17
20	—	80	—	—	2,50	2,62
20	—	—	80	—	5,03	6,27
20	—	—	—	80	9,30	12,31

турах. Последнее хорошо иллюстрируется сложными зависимостями, установленными при полимеризации α -метилстирола под влиянием эфира фтористого бора⁹⁵ (рис. 5). Данные о полярности реакционных сред, отвечающих кривым на рис. 5, приведены в табл. 3.

Не менее трудно объяснить направление и степень изменений константы передачи цепи на мономер k_4/k_2 при переходе от одной реакционной среды к другой и сохранении одного и того же катализатора (табл. 3). В работе⁹⁵ отмечено, что, независимо от температуры, константа передачи цепи на мономер при полимеризации в системе α -метилстирол — $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ — растворитель проходит через минимум в области диэлектрической постоянной от 5 до 7. Это только указывает на существенное различие в ходе изменений k_4 и k_2 при изменении полярности среды.

На возможность существования связи между микроструктурой полимера и природой возбудителя при катионной полимеризации указывал еще Флори² в связи с обсуждением некоторых следствий концепции роста ионных пар. Он касался тогда только различий в типе построения звена в полимерах диеновых углеводородов по аналогии с полимеризацией диенов под влиянием щелочных металлов или их органических производных, где относительное содержание различных типов элементарных звеньев в полимере определяется природой металла. В области катионной полимеризации этот вопрос изучался очень мало, что, по-видимому, связано с образованием в данном случае полимеров диеновых углеводородов, не представляющих практического интереса. Известна только одна работа, посвященная исследованию указанной взаимосвязи. Ферингтон и Тобольский⁹⁷ сопоставили структуру полибутадиена, полученного при -78° под влиянием различных катионных возбудителей. Как оказалось, соотношение звеньев 1,4-транс/1,2 для таких катализаторов как хлористый и бромистый алюминий в растворе хлористого этила и эфират фтористого бора в отсутствие растворителя в широком интервале концентраций реагентов и при различной конверсии, составляет 4,0—4,6, независимо от природы возбудителя (звенья 1,4-цис ни в одном случае не были обнаружены). Некоторое отличие найдено для четыреххлористого титана, для которого эта величина в растворе хлористого этила равна 3,1—3,4. Несколько большие изменения отмечены при переходе к средам высокой полярности, к нитроэтану и нитробензолу, где для хлористого алюминия соотношение звеньев 1,4-транс/1,2 соответственно равно 2,8 и 2,0.

В общем можно отметить, что обычная генденция катионных возбудителей приводит к диеновым полимерам преимущественно 1,4-транс-структуры сохраняется во всех случаях. Значения, полученные для содержания звеньев этого типа, в данной работе лежат в довольно узких пределах 66—82%.

Это создает впечатление, что структурные различия при полимеризации диенов по катионному механизму гораздо менее значительны, чем при полимеризации под влиянием щелочных металлов и их органических производных, где, меняя природу металла и среды, можно существенно влиять на микроструктуру полимеров диеновых углеводородов. Вряд ли, однако, уместно делать из этого далеко идущие выводы о принципиальном различии роли противоиона в реакциях ро-

ТАБЛИЦА 4
Микроструктура полиизопрена, образующегося под влиянием щелочных металлов в растворе пентана⁹⁸

Металл	Звенья, %			
	1,4-		3,4-	1,2-
	цис	транс		
Li	94,4	0	5,6	0
Na	0	43	51	6
K	0	52	40	8
Rb	5	47	39	8
Cs	4	51	36	8

ста ионных пар $\sim \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}^+ \text{X}^-}$ и $\sim \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} \text{Me}^+$ и вот по какой причине. Если

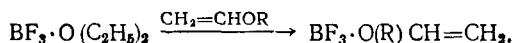
обратиться к данным, касающимся полимеризации изопрена под влиянием щелочных металлов, то истинная стереоспецифичность установлена только для лития, позволяющего получить полимер, построенный почти целиком из звеньев 1,4-*цис*. Все остальные щелочные металлы приводят к полиизопрену, состоящему в основном из звеньев 1,4-*транс* и 3,4-, содержание которых при переходе от одного металла к другому мало меняется⁹⁸ (табл. 4).

Таким образом, здесь можно говорить только о существенном различии между литием и остальными щелочными металлами*. Колебания в микроструктуре полиизопрена для ряда натрия — цезия вполне сопоставимы с теми, которые установлены Ферингтоном и Тобольским⁹⁷ при полимеризации бутадиена под влиянием различных катионных возбuditелей. Необходимо также упомянуть, что высокая стереоспецифичность может быть достигнута и при катионной полимеризации диеновых углеводородов. Так, Райнхарт¹⁰⁰, при использовании в качестве катализаторов солей родия ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) получил бутадиен с содержанием 1,4-*транс* звеньев до 99%. Имеются сведения о синтезе стереорегулярного политетраметилбутадиена при помощи катионных возбuditелей¹⁰¹. Эти данные трудно сравнивать с результатами работы⁹⁷, поскольку здесь полимеризация проводилась в существенно иных условиях, но уместно констатировать, что вопрос о возможности регулирования микроструктуры диеновых полимеров при катионной полимеризации и о роли противоиона в процессе роста макрокатиона отнюдь не является праздным.

Весьма заманчиво установление взаимосвязей между природой противоиона и другим типом различий в построении звеньев полимерной цепи, а именно различий в тактичности полимеров винильного ряда. Так же, как для диеновых углеводородов, число фактов, которые можно использовать в интересующем нас отношении, невелико, хотя первые изотактические полимеры (полиалкилвиниловые эфиры и полистирол) были получены именно методом катионной полимеризации, причем задолго до введения понятия о стереорегулярности винильных полимеров. Данные об образовании стереорегулярных полимеров при катионной полимеризации и соображения о возможной природе этого явления были недавно обобщены в монографии Гейлорда и Марка¹⁰². В последнее время появилось несколько новых работ в этой области, касающихся преимущественно различных простых виниловых эфиров^{103–113}. В этих, как и в прежних исследованиях, зависимость стереорегулярности полимеров от экспериментальных условий трактуется главным образом с точки зрения фазового состояния системы, порядка введения компонентов, температуры полимеризации. Только в некоторых из упомянутых работ указывается на существенное влияние природы катализатора на стереоспецифичность процесса. Например, при полимеризации винилизобутилового эфира под влиянием эфирата фтористого бора и комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ более стереорегулярный полимер получен под влиянием первого из названных катализаторов¹⁰⁵. Следует подчеркнуть, что образование стереорегулярных винилалкиловых эфиров под влиянием эфирата фтористого бора отмечалось особенно часто. Существует мнение¹⁰², в соответствии с которым стереоспецифичность

* Такое же особое положение занимают литийорганические соединения при стереоспецифической полимеризации метилметакрилата⁹⁹.

этого катализатора состоит в том, что акты роста проходят в данном случае через стадию образования координационного комплекса по типу:



которая предшествует присоединению очередного мономерного звена к растущей цепи. Как было недавно показано¹⁰⁸, более стереорегулярные полимеры винилизобутилового эфира, чем образующиеся при низкой температуре под влиянием эфирата фтористого бора, могут быть получены в присутствии других катионных возбудителей, а именно комплексов серной кислоты с сульфатами алюминия, магния, хрома. Избирательная стереоспецифичность при полимеризации простых виниловых эфиров установлена для некоторых алюминийалкилгалогенидов^{104, 110}. Возможность получения полимеров с высокой степенью стереорегулярности при катионной полимеризации установлена для α -метилстирола¹¹² и 3-метилбутена-1¹¹³.

Ограниченное число фактов и большая чувствительность процесса формирования цепи по отношению к влияниям разного рода не позволяют пока выявить истинную роль противоиона в актах, определяющих микроструктуру полимера. Возможность существования подобных взаимосвязей затронута здесь в порядке постановки вопроса.

Отмечая связь рассмотренных в настоящем разделе явлений с проблемой роста ионных пар и роли противоиона, следует сказать, что созданию объективной картины катионной полимеризации во многом способствовала бы оценка не только специфики данной ионной пары, но и самого макрокатиона. Здесь уместно упомянуть замечание Шварца¹¹⁴ о полезной информации, которую может дать систематическое изучение катионной полимеризации, возбужденной радиационным излучением, поскольку при этом ионные пары, по-видимому, отсутствуют и растут свободные макрокатионы. В этом смысле радиационная катионная полимеризация является для исследования механизма процесса весьма ценным методом, который, как будто, мог бы способствовать выявлению специфических черт мономерных катионов в чистом виде. Строго говоря, изучение реакционной способности растущих цепей при катионной полимеризации требует именно такого состояния макрокатиона, поскольку наличие противоиона, как это следует из приведенных выше данных (табл. 2 и 3), вносит существенные искажения. С этой точки зрения, целесообразно снова обратиться к проблеме сополимеризации при катионном механизме процесса. Уже прежде высказывалось предположение о роли противоиона и полярности среды как факторов, способных влиять на константы сополимеризации, но по этому поводу до последнего времени имелось очень мало данных. Было известно¹¹⁵, что заметные колебания в константах сополимеризации отмечаются для пары стирол — 3,4-дихлорстирол при переходе от одного возбудителя к другому. С другой стороны, константы сополимеризации для пары стирол — парахлорстирол для различных катионных возбудителей и при варьировании диэлектрической постоянной от 2,2 до 29,7 оказались практически неизменными^{116, 117}. Из более поздних работ по сополимеризации различных мономерных пар под влиянием катионных катализаторов^{118–124} лишь немногие специально касаются этого вопроса^{118, 120, 122, 126}. Некоторые из данных, отражающие существенную роль природы катализатора и среды, приведены в табл. 5.

Как указывает Овербергер¹²⁶, в процессе катионной сополимеризации следует также учитывать возможность избирательной сольватации активных центров одним из мономеров. Например, условия роста цепи

ТАБЛИЦА 5

Влияние природы возбудителя и полярности среды на константы
сополимеризации при катионном механизме процесса (при 0°)

M ₁	M ₂	Катализатор	Растворитель	r ₁	r ₂	Ссылки на литературу
Стирол	3,4-Дихлорстирол	AlCl ₃	Четыреххлористый углерод	2,8	0,45	115
		BF ₃ ·OEt ₂	То же	5,9	0,27	115
Изобутилен	p-Хлорстирол	AlBr ₃	n-Гексан	1,01	1,02	120
			Нитробензол	14,7	0,15	120
			Нитрометан	22,5	0,7	120
Стирол	p-Метоксистиро́л	SnCl ₄	Нитробензол — четыреххлористый углерод (1:1)	0,04	19	124
		AlCl ₃		0,34	11	124
		TiCl ₄		0,12	14	124
		TiCl ₄	Четыреххлористый углерод Нитробензол	0,05	46	124
		TiCl ₄		0,48	5,6	124
		TiCl ₄				
Стирол	Хлоропрен	AlBr ₃	Бензол	6,9	0,04	126
		AlBr ₃	Нитробензол	16,0	0,06	126

за счет более полярного мономера могут оказаться благоприятнее, даже если он менее реакционноспособен, чем второй. Естественно, что подобный эффект должен скорее ожидатьсся при отсутствии устойчивых сольватных оболочек растворителя, т. е. в неполярных средах. Этот взгляд находит, в частности, подтверждение в результатах, полученных для пары изобутилен — p-хлорстирол.

Исследования по катионной полимеризации под влиянием γ-излучения стали появляться с 1957 г. Полученные при этом данные о сополимеризации, содержащиеся главным образом в работах Абкина и сотрудников^{127–133}, не позволяют пока судить о наличии отклонений от величин, известных для обычной катионной сополимеризации*. Конечно, различия в константах сополимеризации, определяемые наличием, отсутствием или природой противоиона, возможны только для относительно близких по характеру мономеров. В противном случае возможные эффекты указанного типа будут всегда перекрываться различиями в полярности двойных связей, что неизбежно не только для такой пары как стирол — метилметакрилат, но и для менее предельных случаев.

Таким образом, становится очевидным, что разработка всей проблемы в целом, а именно выяснение связи между природой противоиона при катионной полимеризации и сопряженными с ней явлениями — кинетикой процесса, удельным весом элементарных актов, изменениями микроструктуры полимерной цепи — находится в самой начальной стадии. Все эти вопросы заслуживают дальнейшего специального изучения.

* Библиография по радиационной катионной полимеризации приведена в^{127, 131}. Позднее появилось еще несколько работ в этой области^{134–137}.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. K \ddot{u} chler, *Polymerisationskinetik*, Berlin, 1951.
2. P. Flory, *Principles of polymer chemistry*, New York, 1953.
3. В. В. Коршак, *Методы высокомолекулярной органической химии*, Москва, Изд. АН СССР, 1953.
4. G. Burnett, *Mechanism of polymer reactions*, New York, 1954.
5. C. Schildknecht, *Polymer processes*, New York, 1956.
6. D. Pepper, *Quart. rev.*, **8**, 88 (1954).
7. К. Гаман, *Хим. техн. полимеров*, **1957**, № 3, 11.
8. П. Плеш, *Там же*, **1957**, № 4, 3.
9. D. Pepper, *Czech. Chem. Comm.*, **22**, 219 (1957).
10. W. De Loecker, *Ind. Chim. Belge*, **24**, 238 (1959).
11. Z. Zlámal, *Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden, 1959, III. A 14.
12. К. Веселы, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Москва, 1960, секция II, стр. 262.
13. K. Vesely, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 407 (1962).
14. G. Burnett, M. George, H. Melville, *J. Polymer Sci.*, **16**, 31 (1955).
15. J. Kennedy, R. Thomas, *Там же*, **55**, 311 (1961).
16. C. Overberger, M. Neuton, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3622 (1960).
17. J. Penfold, P. Plesch, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 311.
18. T. Higashimura, S. Okamura, *Chem. High Polym. Japan*, **15**, 702 (1958).
19. W. Longworth, P. Plesch, *Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden, 1959, III, A 11.
20. S. Okamura, N. Kano, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **47**, 19 (1961).
21. S. Okamura, N. Kano, T. Higashimura, *Там же*, **47**, 35 (1961).
22. D. Pepper, P. Reilly, *J. Polymer Sci.*, **58**, 639 (1962).
23. *Cationic polymerization and related complexes*, Cambridge, 1953.
24. A. Evans, M. Polanyi, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 252.
25. A. Evans, G. Meadows, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 327 (1950).
26. D. Jordan, F. Treloar, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 737.
27. D. Jordan, A. Mathieson, *Там же*, **1952**, 611.
28. H. Sinn, H. Winter, W. Tirpitz, *Makromol. Chem.*, **48**, 59 (1961).
29. D. Eley, A. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 425 (1949).
30. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ДАН*, **106**, 1031 (1956).
31. R. Colclough, F. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1031 (1957).
32. R. Colclough, F. Dainton, *Там же*, **54**, 886 (1958).
33. R. Colclough, F. Dainton, *Там же*, **54**, 894 (1958).
34. R. Colclough, F. Dainton, *Там же*, **54**, 898 (1958).
35. R. Colclough, F. Dainton, *Там же*, **54**, 901 (1958).
36. D. Pepper, *Там же*, **45**, 397 (1949).
37. J. Kennedy, R. Thomas, *J. Polymer Sci.*, **45**, 227 (1960).
38. D. Eley, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1028 (1957).
39. J. Kennedy, *J. Polymer Sci.*, **38**, 263 (1959).
40. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолекулярное соединение*, **1**, 1342 (1959).
41. N. Kano, T. Higashimura, S. Okamura, *Chem. High Polym. Japan*, **19**, 181 (1962).
42. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, *ЖОХ*, **32**, 317 (1962).
43. A. Evans, P. Jones, J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 104.
44. D. Eley, J. Saunders, *Там же*, **1952**, 4167.
45. В. Лонгворс, П. Плеш, *ДАН*, **127**, 97 (1959).
46. R. Biddulph, P. Plesch, P. Rutherford, *Symposium über Makromoleküle*, Wiesbaden, 1959, III A 10.
47. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ЖФХ*, **23**, 516 (1949).
48. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Т. Э. Липатова, *ДАН*, **86**, 1109 (1952).
49. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ЖФХ*, **26**, 176 (1952).
50. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Е. Б. Людвиг, *ДАН*, **127**, 100 (1959).
51. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолекулярное соединение*, **1**, 1333 (1959).
52. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ЖФХ*, **30**, 1752 (1956).
53. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ЖФХ*, **32**, 2029 (1958).
54. T. Higashimura, S. Okamura, *Chem. High Polym. Japan*, **15**, 708 (1958).
55. З. Зламал, А. Казда, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Москва, 1960, секция II, стр. 272.
56. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ЖФХ*, **25**, 1328 (1951).

57. Z. Zlámal, L. Ambrož, J. Polymer Sci., **30**, 381 (1958).
58. C. Overberger, R. Ehrig, R. Marcus, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2456 (1958).
59. T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polym., Japan, **17**, 57 (1960).
60. M. Imoto, S. Aoki, Makromol. Chem., **48**, 62 (1962).
61. R. Burrows, B. Crowe, J. Appl. Pol. Sci., **6**, 465 (1962).
62. D. Jordan, F. Treloar, J. Chem. Soc., **1961**, 729.
63. D. Jordan, F. Treloar, Там же, **1961**, 734.
64. D. Metz, J. Polymer Sci., **50**, 497 (1961).
65. S. Okamura, T. Higashimura, K. Fujii, Chem. High Polym., Japan, **15**, 431 (1958).
66. J. Throssel, S. Sood, M. Szwarc, V. Stannett, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1122 (1956).
67. Z. Zlámal, L. Ambrož, K. Veselý, J. Polymer Sci., **24**, 385 (1957).
68. R. Norrish, K. Russel, Trans. Faraday Soc., **48**, 91 (1952).
69. C. Brown, A. Mathieson, J. Chem. Soc., **1957**, 3612.
70. S. Okamura, T. Higashimura, K. Fujii, Chem. High Polym., Japan, **15**, 425 (1958).
71. J. Kennedy, R. Thomas, J. Polymer Sci., **45**, 229 (1960).
72. J. Kennedy, R. Thomas, Там же, **46**, 493 (1960).
73. J. Kennedy, R. Thomas, Там же, **49**, 189 (1961).
74. J. Kennedy, R. Thomas, Polymerization and polycondensation processes, Washington, 1962, стр. 111.
75. J. Kennedy, I. Kirshenbaum, R. Thomas, D. Murray, J. Polymer. Sci., **A1**, 331 (1963).
76. I. Kirshenbaum, J. Kennedy, R. Thomas, Там же, **A1**, 789 (1963).
77. C. Fontana, G. Kidder, R. Herold, Ind. Eng. Chem., **44**, 1692 (1952).
78. R. Biddulph, P. Plesch, J. Chem. Soc., **1960**, 3913.
79. T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polym., Japan, **17**, 163 (1960).
80. M. Hayes, D. Pepper, Proc. Chem. Soc., **1958**, 228.
81. D. Pepper, P. Reilly, Там же, **1961**, 200.
82. D. Pepper, P. Reilly, Там же, **1961**, 460.
83. D. Pepper, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, **1959**, III A 9.
84. M. Hayes, D. Pepper, Proc. Roy. Soc., **A263**, 63 (1961).
85. R. Asami, N. Tokura, J. Polymer Sci., **42**, 545 (1960).
86. R. Asami, N. Tokura, Там же, **42**, 553 (1960).
87. Y. Tsuda, Makromol. Chem., **36**, 102 (1960).
88. R. Burton, D. Pepper, Proc. Roy. Soc., **A263**, 58 (1961).
89. A. Albert, D. Pepper, Там же, **A263**, 75 (1961).
90. D. Jenkinson, D. Pepper, Там же, **A263**, 82 (1961).
91. C. Bamford, M. Dewar, Там же, **A192**, 308 (1948).
92. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1700 (1951).
93. Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polym., Japan, **18**, 333 (1961).
94. Y. Sakurada, T. Higashimura, S. Okamura, J. Polymer Sci., **33**, 496 (1959).
95. Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polym., Japan, **17**, 236 (1960).
96. Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, Там же, **19**, 154 (1962).
97. T. Ferington, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., **31**, 25 (1958).
98. R. Stearns, L. Forman, Там же, **41**, 381 (1959).
99. D. Braun, M. Herner, U. Johnsen, W. Kern, Makromol. Chem., **51**, 15 (1962).
100. R. Rinehart, H. Smith, H. Witt, H. Romeyn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4864 (1961).
101. F. Moody, Revista de Plasticos, **72**, 419 (1961).
102. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Москва, ИЛ, **1962**.
103. S. Okamura, T. Higashimura, Y. Sakurada, J. Polymer Sci., **39**, 507 (1959).
104. G. Natta, G. Dall'asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Angew. Chem., **71**, 205 (1959).
105. T. Higashimura, Y. Sunaga, S. Okamura, Chem. High Polym., Japan, **17**, 257 (1960).
106. S. Matsushita, T. Higashimura, S. Okamura, Там же, **17**, 456 (1960).
107. S. Okamura, T. Higashimura, T. Watanabe, Makromol. Chem., **50**, 137 (1961).
108. T. Kodama, T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polym., Japan, **18**, 267 (1961).
109. L. Fishbein, B. Crowe, Makromol. Chem., **48**, 221 (1961).

110. G. Dall'asta, I. Bassi, *Chimio e Ind.*, **43**, 999 (1961).
111. K. Iwasaki, M. Uchida, S. Nakano, *Chem. High Polym., Japan*, **19**, 256 (1962).
112. S. Brownstein, S. Bywater, D. Worsfold, *Makromol. Chem.*, **48**, 127 (1961).
113. J. Kennedy, R. Thomas, *Makromol. Chem.*, **53**, 28 (1962).
114. M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, **35 A**, 123 (1960).
115. R. Florin, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4468 (1951).
116. C. Overberger, L. Arnold, J. Taylor, Там же, **73**, 5541 (1951).
117. C. Overberger, R. Ehrig, D. Tauner, Там же, **76**, 772 (1954).
118. K. Saotome, M. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **61**, 1640 (1958).
119. K. Saotome, M. Imoto, *Chem. High Polym. Japan*, **15**, 368, 373 (1958).
120. C. Overberger, V. Kamath, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2910 (1959).
121. J. Dunphy, C. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **47**, 1 (1960).
122. C. Marvel, J. Dunphy, *J. Org. Chem.*, **25**, 2029 (1960).
123. S. Okamura, T. Higashimura, K. Takeda, *Chem. High Polym. Japan*, **18**, 389 (1961).
124. A. Tobolsky, R. Boudreau, *J. Polymer Sci.*, **51**, S 53 (1961).
125. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **56**, 55 (1962).
126. C. Overberger V. Kamath, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 446 (1963).
127. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, Международный симпозиум по макромол. химии, Москва, 1960, секция II, стр. 410.
128. А. П. Шейнкер А. Д. Абкин, *Высокомол. соед.*, **3**, 716 (1961).
129. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Там же, **3**, 828 (1961).
130. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Там же, **3**, 1135 (1961).
131. А. Д. Абкин, Труды 2 Всесоюзного совещания по радиационной химии, Москва, Изд. АН СССР, 1962, стр. 430.
132. J. Best, T. Bates, T. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 193 (1962).
133. C. Hsia Chen, R. Stamm, *J. Polymer Sci.*, **58**, 369 (1962).
134. C. Hsia Chen, Там же, **58**, 409 (1962).
135. C. Hsia Chen, Там же, **62**, S 38 (1962).
136. C. Baumann, D. Metz, Там же, **62**, S 141 (1962).
137. Y. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, K. Hara, Там же, **A 1**, 1049 (1963).

Ин-т высокомолекулярных соединений
АН СССР