

УДК 542.952.6 : 541.65

## СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Л. С. Бреслер

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	895
2. Теоретические представления	895
3. Сополимеризация под действием катализаторов катионного типа	903
4. Сополимеризация под действием катализаторов анионного типа	905
5. Сополимеризация под действием комплексных металлоорганических катализаторов Циглера — Натта	911

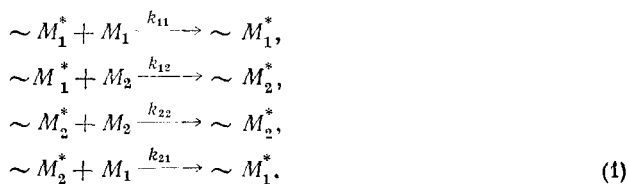
### 1. Введение

Для изучения механизма роста цепи при радикальной полимеризации с успехом использовано сравнение относительной активности мономеров в ходе сополимеризации. Константы сополимеризации позволяют количественно оценить относительную реакционную способность мономеров и соответствующих им активных центров.

В последние годы большое внимание уделяется катализаторам, вызывающим полимеризацию по ионному механизму в связи с применением катализаторов ионного типа для синтеза ряда полимеров с ценными свойствами, прежде всего стереорегулярных полимеров. Данные по сополимеризации позволяют глубже проникнуть в механизм формирования цепи при катионной, анионной и координационно-ионной полимеризации.

### 2. Теоретические представления

Теоретическая разработка вопросов, связанных с сополимеризацией, производилась при изучении радикальной сополимеризации. В связи с этим следует рассмотреть возможность применения полученных соотношений к ионной полимеризации. В схеме (1), предложенной Алфреем и Голдфингером<sup>1</sup>, рассматриваются 4 варианта реакции роста при сополимеризации 2 мономеров, т. е. принимается, что реакционная способность растущего полимерного иона зависит от природы концевой активной звена цепи, и константа скорости реакции роста определяется как реакционной способностью мономера, так и реакционной способностью активного центра. При этом для катионной полимеризации  $M^*$  означает катион, для анионной — анион, для комплексной координационной полимеризации — каталитический комплекс, связанный с активным концом растущей цепи:



При постоянной концентрации растущих цепей выполняется соотношение, называемое основным уравнением сополимеризации<sup>1, 2</sup>:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \right), \quad (2)$$

где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  и  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  — константы сополимеризации для первого и второго мономеров, характеризующие относительную активность мономеров в реакции присоединения к активному центру  $\sim M_1^*(r_1)$  и  $\sim M_2^*(r_2)$ . Уравнение (2) можно применять к процессам ионной сополимеризации лишь в том случае, если активные центры при этих процессах присутствуют в постоянной концентрации. Необходимость этого условия отмечена еще в работах Ландлера<sup>3, 4</sup>, где впервые обобщались данные по ионной сополимеризации.

В настоящее время наличие постоянной концентрации активных центров в ряде случаев катионной<sup>5, 6</sup> и анионной<sup>7-9</sup> полимеризации установлено прямым измерением концентрации растущих полимерных катионов и анионов в ходе полимеризации по спектру поглощения в УФ свете. В присутствии комплексных металлоорганических катализаторов концентрация активных центров также обычно оказывается постоянной вследствие каталитического характера процесса<sup>10</sup>. Следовательно, общее уравнение сополимеризации применимо к большинству случаев ионной сополимеризации; для характеристики относительной реакционной способности мономеров в реакции роста можно использовать величины констант сополимеризации, вычисленные из экспериментальных данных при помощи обычных приемов, разработанных на примере радикальной сополимеризации, а именно методом пересечений по интегральному или дифференциальному уравнению Мейо и Льюиса<sup>2, 11</sup>, методом подбора по Алфрею<sup>1</sup> или методом Файнмана и Росса<sup>12</sup>.

Возникновение постоянной концентрации активных центров при радикальной и ионной полимеризации связано с различными причинами. В первом случае постоянство возникает вследствие того, что в течение данного промежутка времени равное количество радикалов образуется по реакции инициирования и исчезает за счет реакций обрыва цепи, которые приводят к гибели активных центров. При ионных процессах активные центры не могут погибнуть за счет взаимодействия друг с другом вследствие того, что полимерные цепи несут заряд одного знака<sup>13</sup>. Поэтому постоянство концентрации активных центров связано не с наличием уравновешивающих друг друга процессов возникновения и гибели активных центров, а с тем, что при ионных процессах во многих случаях нет процессов гибели активных центров — процессов обрыва кинетической цепи<sup>6, 10, 13, 14</sup>, и активные центры, раз возникнув, могут вызывать рост цепи вплоть до полного исчерпания мономера. Если при этом инициирование протекает достаточно быстро, и образование всех активных центров заканчивается за время, значительно меньшее, чем длительность всего процесса полимеризации, то в ходе процесса устанавливается постоянная концентрация активных центров<sup>5-10</sup>.

При катионной полимеризации инициирование, как правило, протекает с большой скоростью, и все активные центры начинают участвовать в реакции роста практически одновременно<sup>6, 15</sup>. При анионной полимеризации известны случаи, когда инициирование происходит в течение всего процесса полимеризации, и условие постоянства концентрации активных центров при этом не выполняется. Такое явление наблюдается при проведении полимеризации под влиянием литийорганических соединений в углеводородных растворителях, когда концентрация

катализатора превышает  $0,02 \text{ M}$ <sup>9, 16</sup>. В этих случаях малая скорость инициирования объясняется высокой степенью ассоциации литийорганического соединения<sup>9</sup>. При проведении сополимеризации в таких условиях в выводе уравнения состава сополимера необходимо учитывать стадию инициирования<sup>17</sup> (т. е. скорости взаимодействия с катализатором каждого из двух мономеров)



и лишь далее обычные 4 варианта реакции роста (1).

Однако и в этом случае уравнение Алфрея и Голдфингера (2) не может правильно описывать состав сополимера лишь тогда, когда очень сильно различаются активности анионов, образующихся из разных мономеров. Если инициатор может реагировать с любым из двух мономеров, а анион  $AM_2^-$  практически не способен присоединять мономер  $M_1$ , вместо основного уравнения сополимеризации составу сополимера в начальной стадии полимеризации отвечает уравнение

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = (k_{11}/k_{12})(k_1/k_2) \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2. \quad (4)$$

Например, при сополимеризации стирола с метилметакрилатом, анион полистирола инициирует полимеризацию как стирола, так и метилметакрилата<sup>18</sup>, в то время как анион полиметилметакрилата не вызывает полимеризации стирола<sup>19</sup>. В этом случае (уравнение (4)) отношения молярных долей стирола и метилметакрилата в сополимере и мономерной смеси, действительно, связаны зависимостью второй степени<sup>17</sup>.

Суммируя вышесказанное, можно считать, что уравнения, полученные при рассмотрении радикальных процессов сополимеризации, являются общими для всех механизмов полимеризации и неприменимы лишь в отдельных особых случаях.

При описании процессов ионной сополимеризации мы сразу приняли схему (1) Алфрея и Голдфингера, то есть учитывали различную реакционную способность как для мономеров, так и для образующихся из них активных центров. Разная активность двух полимерных анионов наглядно проявляется в приведенном выше случае сополимеризации стирола и метилметакрилата<sup>18, 19</sup>, где менее активный анион (анион полиметилметакрилата) не инициирует полимеризацию менее активного мономера (стирола). Сравнение реакционной способности различных мономеров и получаемых из них ионов, произведенное на основании квантово-механических расчетов<sup>20</sup>, показало, что при катионной и анионной полимеризации из более активного мономера всегда образуется менее активный ион, подобно тому, как при радикальной полимеризации более активный мономер дает менее активный радикал<sup>21, 22</sup>. Правильность этого вывода подтверждается результатами измерений абсолютных значений констант скорости всех четырех стадий реакции роста в процессе сопо-

ТАБЛИЦА 1

Абсолютные константы скорости реакций роста ( $\text{л/моль} \cdot \text{мин}$ ) при сополимеризации винилизобутилового эфира ( $M_1$ ) и винил-2-хлорэтилового эфира ( $M_2$ ) под действием иода в растворе дихлорэтана при  $30^\circ$

$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{22}$	$k_{21}$
390	195	520	260

лимеризации. Для катионной полимеризации такие данные получены<sup>23</sup> на примере сополимеризации винилизобутилового эфира с винилхлорэтиловым эфиром под действием иода в растворе дихлорэтана (табл. 1). Менее активный мономер: винил-2-хлорэтиловый эфир ( $k_{12} < k_{11}$ ) образует более активный катион ( $k_{22} > k_{12}$ ).

При анионной полимеризации под влиянием «живых» полимеров мономеры, менее активные, чем стирол ( $k_{12} < k_{11}$ ), дают анион, к которому стирол присоединяется быстрее, чем к аниону полистирола ( $k_{21} > k_{11}$ ) (табл. 2)<sup>24</sup>. Таким образом, и при анионной полимеризации

ТАБЛИЦА 2

Абсолютные константы скорости реакций роста ( $л/моль \cdot сек$ ) при сополимеризации стирола с другими мономерами под действием «живущих» полимеров с противоионом Na в растворе тетрагидрофурана.  
Концентрация активных центров  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при 25°

$M_1$	$M_2$	$e_1$	$e_2$	$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{22}$	$k_{21}$
Стирол	$\alpha$ -метилстирол	-0,80	-1,27	550	26	2,5	800
	$\beta$ -метилстирол	-0,80		550	18		
	2,4-диметилстирол	-0,80		550	160		
	$p$ -метилстирол	-0,80	-0,88	550	180	220	1000
	$o$ -метилстирол	-0,80	-0,78	550	330		
	1,1-дифенилэтилен	-0,80		550	350		1
	2-винилпиридин	-0,80	-0,50	550	30000	3500	оч. низкая скорость

из менее активного мономера образуется более активный анион. Исключение составляет лишь анион димера 1,1-дифенилэтилена; но это вызвано большими стерическими препятствиями присоединению стирола, которые создаются двумя фенильными группами аниона.

До недавнего времени при обсуждении экспериментальных данных об ионной сополимеризации большинство исследователей не учитывало различий в реакционной способности полимерных ионов, отличающихся друг от друга активными концевыми звеньями ( $\sim M_1^*$  или  $\sim M_2^*$ ). Обычно принимали, что скорость присоединения мономера не зависит от природы концевого звена полимерного иона<sup>25-33</sup>. Тогда при сополимеризации учитываются только 2 варианта реакции роста цепи<sup>34</sup>. Такое упрощенное представление об ионной сополимеризации возникло вследствие неправильной трактовки часто наблюдавшихся случаев идеальной сополимеризации при ионных процессах<sup>4, 33</sup>. При идеальной сополимеризации  $r_1 r_2 = 1$ , то есть  $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ . Хотя для выполнения такого равенства достаточно, чтобы скорость присоединения мономера  $M_1$  к каждому из полимерных ионов отличалась от скорости присоединения  $M_2$  к этим ионам в одинаковое число раз ( $k_{11} = X k_{21}$  и  $k_{12} = X k_{22}$ ), Флори заключил, что каждый мономер присоединяется к любому иону с одной и той же скоростью, то есть  $k_{11} = k_{21}$ ,  $k_{12} = k_{22}$ , и, таким образом, уравнение состава сополимера принимает вид уравнения Уолла<sup>34</sup>

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}}{k_{22}} \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (5)$$

Из этих представлений следует, что константа сополимеризации мономера  $M_1$  с мономером  $M_2$   $r_1 = \frac{1}{r_2} = \frac{k_{11}}{k_{22}}$  должна быть равна отношению констант скоростей роста цепи при гомополимеризации этих

мономеров. Однако такой вывод противоречит экспериментальным данным. При сополимеризации бутадиена с изопреном<sup>29</sup> и бутадиена<sup>26, 27, 32</sup> или изопрена<sup>25, 30, 31</sup> со стиролом под влиянием литийорганических соединений более активный (по данным сополимеризации) мономер имеет меньшую скорость гомополимеризации. Для объяснения «обращения активности» вводится<sup>25-32, 35-48</sup> представление об избирательной сольватации активного центра одним из мономеров, который, таким образом, оказывается более активным при сополимеризации. Расчет<sup>26</sup>, произведенный на основании кинетических данных по сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии бутиллития, показал, что для объяснения экспериментальных различий между константой сополимеризации и отношением скоростей гомополимеризации способность бутадиена сольватировать активный центр должна быть в 80 раз выше, чем у стирола. Такую большую разницу в сольватирующей способности трудно объяснить различиями в строении бутадиена и стирола.

Если учитывать различную активность полимерных ионов по отношению к одному и тому же мономеру, то разобранные выше противоречия не возникают. Из более активного мономера образуется менее активный ион<sup>20</sup>; если различия в активности ионов проявляются сильнее, чем в активности мономеров, то скорость гомополимеризации более активного мономера окажется меньше, чем у менее активного мономера («обращение» активности). Прямое измерение всех четырех констант скорости роста цепи при сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием бутиллития<sup>35</sup> показало, что скорости присоединения молекулы бутадиена к анионам полистирола и полибутадиена различаются в 75 раз, а скорости присоединения двух различных мономеров (стирола и бутадиена) к одному и тому же аниону — полистирола или полибутадиена — различаются соответственно в 15 и в 3 раза. Таким образом, в данном случае «обращение активности» мономеров при гомополимеризации по сравнению с сополимеризацией<sup>26, 27</sup>, по-видимому, действительно связано с большими различиями в активности двух полимерных анионов, чем в активности мономеров, а не с избирательной сольватацией активного центра одним из мономеров. Принимая во внимание одновременное протекание 4 различных реакций роста цепи, можно<sup>36</sup> при помощи обычных кинетических уравнений рассчитать кривую скорости сополимеризации бутадиена со стиролом, совпадающую с экспериментальными данными. Следовательно, результаты изучения кинетики сополимеризации также показывают, что при ионной, как и при радикальной сополимеризации, наблюдаются различия и в активности мономеров, и в активности ионов с разными концевыми звеньями. Сравнение относительной активности ряда мономеров по величинам констант сополимеризации возможно лишь тогда, когда изучена сополимеризация всех этих мономеров с одним эталонным мономером. Поэтому для ионной сополимеризации желательно обобщить все известные значения относительной реакционной способности в виде схемы типа  $Q-e$  Алфрея и Прайса<sup>21</sup>. Однако при ионной сополимеризации в отличие от радикальной в большинстве случаев наблюдается зависимость величин констант сополимеризации от природы катализатора и среди полимеризации<sup>25, 26, 28, 31, 32, 37-44</sup> (табл. 3, пары 3, 7, 4, 8, 11; табл. 5, пары 1, 4, 5, 6, 10, 12). Вследствие этого до настоящего времени не удалось создать схему, учитывающую все факторы, которые влияют на относительную активность мономеров при ионной сополимеризации. Для количественного сопоставления реакционной способности мономеров при ионной сополимеризации с их строением широко используется правило Гамметта<sup>45, 46</sup>. Это правило связывает значения кон-

ТАБЛИЦА 3

## Сополимеризация под влиянием катализаторов катионного типа

№ пары	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Катализатор	Среда	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Стирол e=-0,80	p-хлорстирол e=-0,33	SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	2,5±0,4	0,30±0,03	56
			SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	2,7±0,3	0,35±0,05	65
			SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> —нитробензол (1 : 1)	2,2±0,2	0,45±0,02	56
			SnCl <sub>4</sub>	нитробензол	2,2±0,05	0,35±0,05	56
			AlBr <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub> —нитробензол (1 : 1)	2,2±0,2	0,34±0,05	58
			FeCl <sub>3</sub>	то же	2,0±0,1	0,43±0,03	58
			TiCl <sub>4</sub>	» »	2,2±0,2	0,45±0,02	58
			TiCl <sub>4</sub> +CCl <sub>3</sub> COOH	» »	2,0±0,4	0,50±0,05	58
			I <sub>2</sub>	дихлорэтилен	2,5	0,45	68
			2	m-хлорстирол p-метилстирол  e=-0,88	SnCl <sub>4</sub>	нитробензол	3,3±0,4
3	I <sub>2</sub>	дихлорэтилен	0,2		4,2	68	
	TiCl <sub>4</sub>	толуол, 0°	0,54±0,4		3,6 ±0,1	37	
	TiCl <sub>4</sub>	толуол, -78°	0,55±0,06		1,18±0,06	37	
	TiCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	0,32±0,10		1,08±0,14	37	
	TiCl <sub>4</sub>	нитробензол	0,68±0,04		1,10±0,05	37	
	SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> —нитробензол (1 : 1)	0,48±0,07		1,18±0,14	37	
	4	SnCl <sub>4</sub>	нитробензол		(0,01)	100	57
SnCl <sub>4</sub>		CCl <sub>4</sub> —нитробензол (1 : 1)	-0,04±0,04		19±3	37	
SnCl <sub>4</sub>		то же	-0,02±0,07		29±5	37	
AlCl <sub>3</sub>		» »	0,34±0,05		11±1	37	
TiCl <sub>4</sub>		» »	0,12±0,07		14±3	37	
TiCl <sub>4</sub>		CCl <sub>4</sub>	0,05±0,04		46±3	37	
TiCl <sub>4</sub>		CCl <sub>4</sub>	0,00±0,03		31±6	37	
TiCl <sub>4</sub>		CCl <sub>4</sub> —нитробензол (19 : 1)	-0,12±0,12		35±5	37	
TiCl <sub>4</sub>		нитробензол	0,48±0,08		5,6 ±0,8	37	
TiCl <sub>4</sub>		нитробензол	0,22		7,6	37	
TiCl <sub>4</sub>		толуол	0,01		72	37	
TiCl <sub>4</sub>	толуол	-0,33±0,3	12±2	37			
5	m-метоксистирил	SnCl <sub>4</sub>	нитробензол	0,90±0,15	1,1±0,15	57	
6		m-нитростирол e=+0,81	SnCl <sub>4</sub>	»	20±4,0	0,03±0,03	57

7	3,4-дихлорстирол	SnCl <sub>4</sub> AlBr <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> (тверд) TiCl <sub>4</sub> BF <sub>3</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O ZnCl <sub>2</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> AlCl <sub>3</sub> (тверд)	CCl <sub>4</sub> то же » » » » нитробензол »	3,1±0,1 6,8±0,8 2,8±0,2 7,2±0,5 5,9±0,2 4,2±0,2 3,0±0,5 3,5±0,5	0,48±0,08 0,0 ±0,2 0,45±10 0,38±0,20 0,27±0,07 0,10±0,05 0,20±0,15 0,0 ±0,2	38 38 38 38 38 38 38 38
8	α-метилстирол e=—1,27	SnCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,05	2,90	67
9	изопрен e=—1,22	SnCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,8	0,1	65
10	бутадиен e=—1,05	AlCl <sub>3</sub>	мономер	r <sub>1</sub> >	r <sub>2</sub>	60
11	хлоропрен e=—0,02	BF <sub>3</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O BF <sub>3</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O BF <sub>3</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O AlBr <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub>	циклогексан н-гексан нитроэтан бензол нитробензол	15,6 12,8±0,3 33,0±0,5 6,9±0,5 16,0±0,05	0,24 0,06±0,01 0,15±0,05 0,04±0,01 0,065±0,01	61 40 40 40 40
12	изобутилен e=—0,96	AlCl <sub>3</sub> SnCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Cl C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,99±0,24 0,17	9,02±0,77 1,6	66 67
13	p-Хлорстирол e=—0,33	SnCl <sub>4</sub> i <sub>2</sub>	нитробензол дихлорэтилен	0,22±0,05 0,19	4,5 ±0,7 6,5	57 68
14	m-метоксистирол	SnCl <sub>4</sub>	нитробензол	0,38±0,05	2,6 ±0,4	57
15	p-бромстирол e=—0,35	SnCl <sub>4</sub>	то же	1,0 ±0,1	1,0 ±0,1	57
16	p-этилстирол	SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> —нитробензол (1 : 1)	0,29±0,04	4,1 ±0,5	59
17	α-метилстирол e=—1,27	SnCl <sub>4</sub> SnCl <sub>4</sub>	то же CCl <sub>4</sub>	0,35±0,05 0,3 ±0,05	15,0±1,5 15,5±1,5	59 57
18	транс-β-метилстирол	SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> —нитробензол (1 : 1)	0,74±0,06	0,32±0,04	59
19	цис-β-метилстирол	SnCl <sub>4</sub>	то же	1,0 ±0,1	0,32±0,2	59
20	β-этилстирол	SnCl <sub>4</sub>	» »	0,88±0,33	0	59

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

№ пары	$M_1$	$M_2$	Катализатор	Среда	$r_1$	$r_2$	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
21	<i>p</i> -Хлорстирол $e = -0,33$	изобутилен $e = -0,96$	SnCl <sub>4</sub> SnCl <sub>4</sub> AlBr <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub> AlBr <sub>3</sub>	бензол нитробензол бензол <i>n</i> -гексан дихлорэтилен нитробензол бензол—нитробензол (1 : 1) нитрометан	2,8 ± 0,3 1,25 ± 0,1 0,99 ± 0,10 1,02 0,89 0,53 ± 0,04 0,75 0,73 ± 0,05	12,2 ± 1,0 8,6 ± 0,2 1,14 ± 0,10 1,01 2,80 14,9 ± 0,2 18,0 22,2 ± 0,5	39,40 39,40 39,40 39,40 39,40 39,40 39,40 39,40
22	$\alpha$ -Метилстирол $e = -1,27$	<i>p</i> -метоксистирил $e = -1,11$	SnCl <sub>4</sub>	нитробензол	0,30 ± 0,1	15 ± 5	57
23		<i>p</i> -диметиламиностирол $e = -1,37$	SnCl <sub>4</sub>	то же	0,035 ± 0,015	31 ± 19	57
24		<i>m</i> -метоксистирил	SnCl <sub>4</sub>	» »	5 ± 1	0,3 ± 0,1	57
25		изопрен $e = -1,22$	SnCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	7,1	1,6	62
26	<i>p</i> -Метилстирол $e = -0,88$	<i>p</i> -метоксистирил $e = -1,11$	TiCl <sub>4</sub> TiCl <sub>4</sub> SnCl <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	нитробензол CCl <sub>4</sub> CCl <sub>4</sub> — нитробензол (1 : 1) дихлорэтилен	0,58 ± 0,06 -0,03 ± 0,07 0,14 ± 0,14 0,30	1,54 ± 0,10 3,7 ± 0,4 1,9 ± 0,3 4,3	37 37 37 68
27	Изопрен $e = -1,22$	пропилен	AlCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,50	0,23	64
28		изобутилен $e = -0,96$	AlCl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	бензол	$r_1$	< $r_2$	66
29		бутадиен $e = -1,05$	AlCl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	то же	3,4 ± 0,4	0,12 ± 0,015	69
30	Бутадиен $e = -1,05$	2,3-диметилбутадиен $e = -1,81$	AlCl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	» »	0,053 ± 0,005	4,24 ± 0,41	70



стант скоростей реакций производных бензола с электронными характеристиками их заместителей:

$$\lg (K/K_0) = \rho\sigma, \quad (6)$$

где  $K$  и  $K_0$  — константы скорости (или равновесия) замещенного и незамещенного производного бензола в реакции данного типа;  $\rho$  — константа, характерная для данной реакции (константа реакции);  $\sigma$  — константа, характеризующая данный заместитель во всех типах реакций. Конкретная величина константы заместителя  $\sigma$  зависит от типа реакции, принятой за эталон, и является количественным выражением электроноакцепторного или электронодонорного характера этого заместителя. Эталон выбран таким образом, что  $\sigma$  — константа электроноакцепторных заместителей является величиной положительной<sup>45, 46</sup>. Влияние полярных эффектов заместителей на константы скорости связано с изменением энергии активации в ходе реакции; в случае преобладания стерических влияний наблюдаются отклонения от правила Гамметта<sup>45, 46</sup>. Для сопоставления активности мономеров при полимеризации можно учитывать величину полярного эффекта не в виде  $\sigma$  — константы Гамметта, известной лишь для заместителей в бензольном ядре, но по величине полярного фактора в схеме  $Q-e$ , поскольку величина  $e$  также характеризует электронодонорную или электроноакцепторную способность заместителя и связана с  $\sigma$  линейной зависимостью, как показано на примере замещенных стиролов<sup>47, 48</sup>.

Ниже более подробно рассматриваются работы по ионной сополимеризации. Данные о сополимеризации в присутствии щелочных металлов и натрий-нафталинового комплекса не включены, так как эти процессы идут через промежуточное образование ион-радикалов<sup>13, 49, 50</sup> и могут осложняться одновременной полимеризацией по ионному и радикальному механизмам<sup>51–54</sup>.

### 3. Соплимеризация под действием катализаторов катионного типа

При полимеризации по катионному механизму растущая цепь представляет собою карбониевый ион<sup>5, 15, 55</sup>. Катализаторами катионной полимеризации являются различные Льюисовы кислоты. Результаты изучения процессов сополимеризации, протекающих по катионному механизму, приводятся в табл. 3<sup>37–41, 56–70</sup>. Сравнение величин констант сополимеризации показывает, что обычно при реакции с одним и тем же полимерным катионом более активен тот мономер, у которого больше плотность электронов на двойной связи, что находится в согласии с представлением о росте полимерной цепи в виде катиона. Такая закономерность наблюдается при сополимеризации стирола (табл. 3, пары 1–8), *p*-хлорстирола (пары 13–20) и  $\alpha$ -метилстирола (пары 22–24) с замещенными в ядре стиролами, стирола с хлоропреном (пара 11) и изобутиленом (пара 12), *p*-хлорстирола с изобутиленом (пара 21),  $\alpha$ -метилстирола с изопреном (пара 25), *p*-метилстирола с *p*-метоксистиролом (пара 26), бутадиена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном (пары 29 и 30). Исключение наблюдается лишь при сополимеризации стирола с изопреном и бутидиеном (пары 9 и 10); в этом случае стирол оказывается более активным мономером, хотя для стирола значение  $e$  схемы  $Q-e$  меньше (а, следовательно, меньше плотность электронов на двойной связи). Гантмахер и Медведев<sup>62</sup> объясняют такое исключение участием во взаимодействии с активными центрами двойных связей полимера, вследствие чего данные о составе сополимера не отражают истинного соотношения активностей мономеров в реакции роста цепи.

С помощью правила Гамметта можно количественно оценить зависимость констант сополимеризации от электронодонорного или электроноакцепторного характера заместителя. При сополимеризации *p*-замещенных стиролов выполняется соотношение

$$\ln r_1 = \ln(k_{11}/k_{12}) = \ln k_{11} - \ln k_{12} = \rho_1(\sigma_1 - \sigma_2), \quad (7)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — константы заместителей в мономерах  $M_1$  и  $M_2$ . В табл. 4 из работы Тобольского и Будро<sup>37</sup> приведены величины  $\rho_1$  для сополимеризации замещенных стиролов в присутствии различных катализаторов (по данным для пар 2, 3, 4, 5, 6, 13, 14, 15 табл. 3). Отрицательное значение константы реакции  $\rho_1$  также находится в согласии с представлением о катионном росте цепи в присутствии катализаторов — Льюисовых кислот. Кроме того, линейная зависимость  $\ln r_1$  от величины  $\sigma$  показывает, что различия в относительной активности *p*-замещенных стиролов определяются не стерическими факторами, а полярными — различием в электронной плотности на двойных связях мономеров.

Стерические препятствия определяют относительную активность мономеров только при участии в сополимеризации  $\beta$ -замещенных стиролов (пары 18—20). В реакции с концевым звеном  $\beta$ -алкилстирола молекула *p*-хлорстирола активнее молекулы  $\beta$ -алкилстирола ( $r_2 < 1$ ), хотя плотность электронов на двойной связи *p*-хлорстирола ниже вследствие наличия в ядре электроноакцепторного заместителя<sup>59</sup>. При сополимеризации с  $\alpha$ -метилстиролом относительная активность мономеров определяется соотношением величины электронной плотности на двойных связях мономеров (пары 8, 17, 22—25). Такое различие в стерических препятствиях, создаваемых заместителями в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях винильной группы стирола, согласуется с представлением об основном направлении атаки полимерного карбокатиона на  $\beta$ -углеродный атом стирола (поскольку более термодинамически стабильным должен быть фенилзамещенный катион<sup>71</sup>).

Влияние противоиона и растворителя на кинетику катионной гомополимеризации обычно связывают<sup>55</sup> с изменением концентрации активных катионов вследствие различной степени диссоциации в растворителях с различной диэлектрической постоянной или в ионных парах с различными противоионами. Однако изменение концентрации ионов, по-видимому, должно в равной степени сказываться на всех четырех скоростях роста при сополимеризации, и тогда константы сополимеризации не должны зависеть от природы растворителя и противоиона. Тем не менее в ряде случаев (пары 3, 4, 8, 11, 21) относительные активности мономеров зависят как от природы противоиона, так и от среды, в которой проводится полимеризация. В присутствии различных катализаторов в одном и том же растворителе константы сополимеризации в разной степени зависят от полярности мономера (этому соответствуют различные значения константы реакции  $\rho_1$  при сополимеризации замещенных стиролов, табл. 4). Изменение констант сополимеризации при проведении процесса в различных растворителях или в присутствии различных катализаторов показывает, что рост цепи по крайней мере в некоторых растворителях происходит не в виде свободных ионов, а в ионной паре.

Таким образом, изучение сополимеризации под влиянием кислот Льюиса показало, что: 1) соотношение относительных активностей мономеров и электронной плотности на их двойных связях соответствует катионному механизму роста цепи, 2) стерические препятствия, создаваемые заместителями в  $\beta$ -положении стирола, согласуются с представлениями о присоединении молекулы стирола к растущей цепи

ТАБЛИЦА 4

Константы реакции  $\rho_1$  при катионной сополимеризации замещенных стиролов

Катализатор	Среда	$\rho_1$	Мономер $M_1$
$TiCl_4$	Нитробензол	$-1,5 \pm 0,4$	Стирол
$TiCl_4$	То же	$-2,2 \pm 0,4$	<i>p</i> -Метоксистиро́л
$TiCl_4$	» »	$-1,1 \pm 0,5$	<i>p</i> -Метилстиро́л
$SnCl_4$	$CCl_4$ -нитробензол (1 : 1)	$-4,0 \pm 0,5$	Стиро́л
$SnCl_4$	То же	$-3,3 \pm 1,0$	<i>p</i> -Метилстиро́л
$TiCl_4$	$CCl_4$	$-4,2 \pm 0,8$	Стиро́л

$\beta$ -углеродным атомом; 3) поскольку применение различных катализаторов и растворителей сказывается не только на кинетике гомополимеризации, но и на величинах констант сополимеризации, растущая цепь обычно представляет собой не свободный катион, а рост цепи, вероятно, осуществляется в ионных парах.

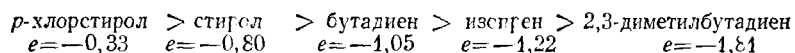
#### 4. Соплимеризация под влиянием катализаторов анионного типа

Полимеризацию углеводородных мономеров по анионному механизму инициируют различные металлоорганические соединения и их комплексы. По современным представлениям, впервые выдвинутом Циглером<sup>72</sup>, рост полимерной цепи происходит путем внедрения мономера по поляризованной связи металл — углерод, причем разделение зарядов поляризованной связи может приводить к образованию ионной пары, в которой активный конец растущей цепи представляет собой анион<sup>33, 72–75</sup>. Степень ионности связи в ряду металлоорганических соединений щелочных металлов увеличивается при переходе от лития к натрию, калию, рубидию и цезию<sup>76</sup>, что проявляется при полимеризации диенов в изменении структуры полимера. В присутствии литийорганических соединений образуются полимеры, состоящие из 1,4-звеньев; при полимеризации под влиянием калийорганических соединений полимеры содержат значительное количество 1,2-звеньев<sup>72, 73</sup>. В том же направлении изменяется структура цепи полидиена, если полимеризация под влиянием литийорганических соединений проводится в присутствии веществ, способных образовывать «ониевые» комплексы (эфиров, аминов, сульфидов<sup>72–75, 77, 78</sup>). Отсюда можно сделать вывод, что при образовании координационной связи лития с электронодонорными соединениями степень ионности связи литий — углерод повышается, и в таких растворителях, как тетрагидрофуран, процесс полимеризации под влиянием литийорганических соединений приближается по характеру к типично-анионной полимеризации (такой, например, как полимеризация под влиянием калийорганических соединений)<sup>74, 75, 77</sup>. Влияние противоиона на кинетику полимеризации и структуру полимера показывает, что рост цепи при анионной полимеризации происходит не в виде свободного аниона, а в ионной паре или по поляризованной связи металл-углерод. Данные о сополимеризации по анионному механизму приведены в табл. 5<sup>24, 25, 32, 35, 37, 43, 44, 69, 70, 73, 79–86</sup>.

Изучение состава сополимеров изопрена со стиролом (пара 6 табл. 5<sup>25</sup>) и бутадиена с изопреном (пара 12 табл. 5<sup>77</sup>) показывает, что в присутствии калий- или натрийорганических соединений и комплексов литийорганических соединений с электронодонорными веществами образуются сополимеры практически одинакового состава. Эти данные подтверждают представление о том, что под влиянием комплек-

сов литийорганических соединений полимеризация протекает по тому же механизму, как в присутствии калий- и натрийорганических соединений, т. е. по типичному анионному механизму. Следует, однако, подчеркнуть, что даже в растворе тетрагидрофурана при анионном механизме рост цепи осуществляется в ионной паре, а не в виде свободного аниона, поскольку скорость полимеризации стирола в тетрагидрофуране зависит от природы иона щелочного металла <sup>24</sup>.

Зависимость относительной активности мономеров от электронной плотности на двойных связях при сополимеризации под влиянием калий- и натрийорганических соединений и комплексов литийорганических соединений с тетрагидрофураном (ТГФ) подтверждает представления об анионной природе активного конца растущей цепи. Действительно согласно данным по определению констант сополимеризации или состава сополимеров реакционная способность мономеров в реакции роста полимерного аниона убывает в ряду



по мере увеличения электронной плотности на двойных связях мономера (с увеличением величины  $e$  схемы  $Q-e$ ). Величины констант скорости присоединения различных производных стирола к «живому» полистиролу в растворе тетрагидрофурана подчиняются правилу Гамметта, причем  $\rho = +0,5$  имеет положительное значение в соответствии с представлением об анионном механизме роста цепи. При сополимеризации бутадиена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном в тетрагидрофуране <sup>69, 70, 84</sup> или гексане <sup>28, 29</sup> (пары 11 и 12, табл. 5), а также стирола с  $p$ -метилстиролом и  $p$ -метоксистиролом (пары 2 и 3) правилу Гамметта подчиняются величины, характеризующие реакционную способность мономеров по отношению к одному и тому же концевому активному звену

$$\left( \frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \right)$$

Вместо значений констант  $\sigma$  мы используем полярный фактор  $e$  схемы  $Q-e$ , чтобы включить в рассмотрение результаты, полученные при сополимеризации диенов:

$$\lg \frac{1}{r_1} = \text{const} \cdot e. \quad (8)$$

Как было отмечено выше, в присутствии литийорганических соединений в углеводородной среде образуются 1,4-полимеры диенов в отличие от 1,2- и 3,4-полимеров, получаемых под влиянием других металлоорганических соединений щелочных металлов <sup>74</sup>. При обсуждении этого явления учитывалось, что связь литий — углерод является не ионной, а поляризованной ковалентной связью <sup>76</sup>. Стернс и Форман <sup>87</sup> предложили схему механизма реакции роста, предполагающую на I стадии образование циклического промежуточного комплекса с координационной связью между  $\text{Li}^{\delta+}$  и  $\pi$ -электронами двойной связи мономера.

Например, для изопрена:

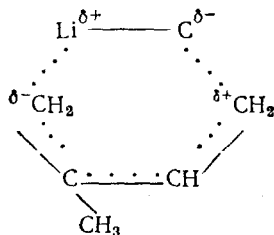


ТАБЛИЦА 8

## Сополимеризация под влиянием катализаторов анионного типа

№ пары	$M_1$	$M_2$	Катализатор	Среда	$r_1$	$r_2$	$M_1$ в исходной смеси, мол. %	$m$ в сополимере, мол. %	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Стирол $e = -0,80$	<i>p</i> -Хлорстирол $e = -0,33$	$\text{LiC}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$0,1 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,1$	50	23	79
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_6$	—	—	50	67	79
			$\text{NaC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	50	61	79
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	50	48,5	79
			Na-нафталин	ТГФ (тетрагидрофуран)	—	—	50	18	79
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	то же	—	—	50	34,4	80
2	<i>p</i> -Метилстирол $e = -0,88$	<i>p</i> -Метилстирол $e = -0,88$	$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол	$2,5 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,03$	—	—	37
			$\text{LiC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_6 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	50	70	81
			«живой» $(\text{M})_n^- \text{Na}^+$	ТГФ	3,05	0,22	—	—	24
			то же	ТГФ	5,3	0,18	—	—	85
3	<i>p</i> -Метоксистирил $e = -1,11$	<i>p</i> -Метоксистирил $e = -1,11$	$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол	$10,9 \pm 0,8$	$0,05 \pm 0,02$	—	—	37
			«живой» $(\text{M})_n^- \text{Na}^+$	ТГФ	19	0,045	—	—	85
4	$\alpha$ -Метилстирол $e = -1,27$	$\alpha$ -Метилстирол $e = -1,27$	$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол	—	—	50	98	37
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол	—	—	82	77,5	77
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	82	92	77
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	82	96	77
			$\text{NaC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	толуол	—	—	82	94	77
			«живой» $(\text{M})_n^- \text{Na}^+$	ТГФ	21	0,003	—	—	24
5	Бутадиен $e = -1,05$	Бутадиен $e = -1,05$	$\text{LiC}_2\text{H}_5$	<i>n</i> -гептан	0	7	—	—	26
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол	0,1	12,5	—	—	32
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	бензол	0,05	20	—	—	37
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	то же	0,035	10,0	—	—	73
			«живой» $(\text{M})_n^- \text{Na}^+$	» »	0,06	3	—	—	35
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в бензоле	0,11	1,78	—	—	43
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1M ТГФ в бензоле	0,744	1,03	—	—	44
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,3	5,5	—	—	32

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

№ пары	$M_1$	$M_2$	Катализатор	Среда	$r_1$	$r_2$	$M_1$ в исходной смеси, мол. %	$m$ в сополимере, мол. %	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6		изопрен $e = -1,22$	$\text{LiC}_2\text{H}_5$	ТГФ	$8 \pm 1$	$0,2 \pm 0,1$	—	—	32
			$\text{NaC}_2\text{H}_5$	бензол	0,96	1,6	—	—	73
			$\text{KC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	»	1	1	—	—	73
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	гексан	—	—	50	13,6	44
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в бензоле	—	—	50	31	44
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1 M диоксан в бензоле	—	—	50	30	44
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1 M метилаль в бензоле	—	—	50	31	44
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол + N $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	50	33	32
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	1 M $(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2$ в бензоле	—	—	50	47	44
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1 M ТГФ в бензоле	—	—	50	47	44
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	1 M ТГФ в бензоле	—	—	50	30	26
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	n-гептан + ТГФ	—	—	50	67,5	82
			$\text{KC}_2\text{H}_5$	толуол	—	—	50	—	30
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	бензол	$0,14 \pm 0,02$	$7 \pm 0,6$	—	—	83,31
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол	0,25	9,5	—	—	31,83
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	2,5 M N $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в толуоле	0,8	1	—	—	31,83
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	ТГФ	40	0	—	—	25
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	бензол	—	—	50	11,5	25
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	мономер	—	—	50	12,5	25
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	N $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	50	49,5	25
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	—	50	58,2	25
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	ТГФ	—	—	50	72,3	25
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол	—	—	50	75	82
			$\text{KC}_2\text{H}_5$	толуол	—	—	50	—	85
7		винилмезитилен	«живой» $(M)_n^- \text{Na}^+$	ТГФ	1060	0,004	—	—	79
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	бензол	—	—	16	26	79
8	p-Хлорстирол $e = -0,33$	$\alpha$ -метилстирол $e = -1,27$	$\text{LiC}_2\text{H}_5$	N $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	16	87,5	37
			$\text{LiC}_2\text{H}_5$	толуол	$1,93 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,02$	—	—	37
9	p-Метилстирол $e = -0,88$	p-метоксистиро $e = -1,11$	$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол	$1,93 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,02$	—	—	37
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол	$1,93 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,02$	—	—	37
10	Изопрен $e = -1,22$	пиперилен	$\text{LiC}_4\text{H}_9$	n-гексан	$17 \pm 5$	$0,06 \pm 0,02$	20	62,8	28
			$\text{LiC}_4\text{H}_9$	2 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в гексане	—	—	20	43,4	28

11	2,3-диметилбутадиен $e = -1,81$	$\text{LiC}_4\text{H}_9$	п-гексан	17 ± 5	$0,06 \pm 0,02$	—	—	28
12	бутадиен $e = -1,05$	$\text{LiC}_2\text{H}_5$ $\text{LiC}_3\text{H}_5$ $\text{NaC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ $\text{LiC}_4\text{H}_9$ $\text{LiC}_4\text{H}_9$	толуол 2 M N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> в толуоле толуол гексан	— — — 0,47 ± 0,03	— — — $3,38 \pm 0,14$	50 50 50 —	29,5 17,5 16 —	77 77 77 29
13	Бутадиен $e = -1,05$	$\text{LiC}_4\text{H}_9$ $\text{LiC}_4\text{H}_9$ $\text{LiC}_4\text{H}_9$	гексан, бензол, толуол, бензольный раствор ТГФ, пиридина и N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> конц. не выше 0,001 M N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ТГФ ТГФ	0,5 ± 0,1  0,41 ± 0,02 0,13 ± 0,02 44 ± 11	3,6 ± 0,3  3,6 ± 0,6 4,5 ± 0,7 0,65 ± 0,16	— — — —	— — — —	86  69,84 69,84 70

В первой стадии конформация мономерной молекулы фиксируется образованием циклического комплекса, что обеспечивает стереоспецифичность второй стадии — присоединения мономера к отрицательно-поляризованному концу цепи. Такой механизм полимеризации по современной терминологии носит название координационно-анионного<sup>10, 81</sup>. При добавлении все большего количества комплексообразующего электронодонорного вещества (или по мере усиления способности добавки к комплексообразованию, например, при переходе от диэтилового эфира к триэтил-амину и ТГФ) способность атома лития к комплексообразованию с мономером падает, и происходит переход от координационно-анионной полимеризации к типично-анионной. Переход от координационно-анионного механизма полимеризации к обычному анионному обуславливает изменение структуры при полимеризации изопрена в различных растворителях. В той же степени изменяется соотношение активности изопрена и стирола при сополимеризации под влиянием литий-бутила в присутствии различных электронодонорных добавок<sup>25</sup>.

Поскольку изменение структуры полиизопрена и состава его сополимера со стиролом вызвано одинаковыми причинами, то между этими величинами существует линейная корреляция (рис. 2 из работы<sup>25</sup>). Изменение относительной реакционной способности мономеров при переходе от сополимеризации под влиянием литийорганических соединений в углеводородной среде к сополимеризации в присутствии комплексов литийорганических соединений с электронодонорными веществами изучено на следующих парах мономеров: стирол — бутадиен (пара 5), стирол — изопрен (пара 6), стирол — α-метилстирол (пара 4), бутадиен — изопрен (пара 12). Во всех этих случаях относительная активность мономера с меньшей электронной плотностью на двойных связях тем выше, чем больше способность к комплексообразова-

нию электронодонорной добавки или чем выше ее концентрация (см. например, данные по сополимеризации бутадиена со стиролом, пара 5).

При сополимеризации бутадиена и изопрена со стиролом под влиянием бутиллития в углеводородной среде мономер с большей электрон-

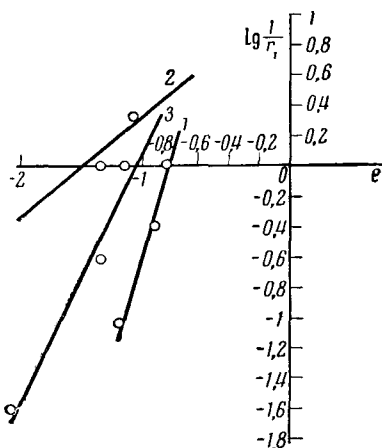


Рис. 1. Зависимость реакционной способности мономеров по отношению к стиролу (1), изопрену (2) и бутадиену (3) от электронной плотности на двойных связях. Сополимеризация; 1) стирола с *p*-метил- и *p*-метоксистиrolами в толуоле под действием  $C_4H_9Li$ <sup>37</sup>; 2) изопрена с бутадиеном<sup>28</sup> и 2,3-диметилбутадиеном<sup>29</sup> под действием  $C_4H_9Li$  в гексане; 3) бутадиена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном под действием  $C_4H_9Li$  в ТГФ<sup>69, 70, 84</sup>

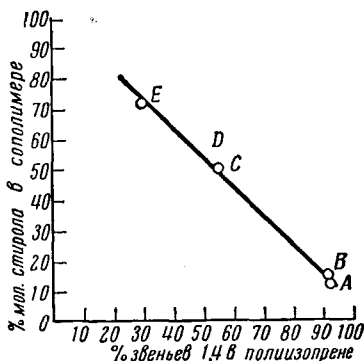


Рис. 2. Соотношение между структурой гомополимеров изопрена и составом сополимеров изопрена со стиролом, полученных при анионной полимеризации. Сополимер получен из эквимолярной смеси<sup>25</sup>. А —  $C_4H_9Li$  в бензоле; В —  $C_4H_9Li$  в мономере; С —  $C_4H_9Li$  в  $N(C_2H_5)_3$ ; D —  $C_4H_9Li$  в  $(C_2H_5)O$ ; Е —  $C_4H_9Li$  в ТГФ.

ной плотностью на двойных связях (изопрен,  $e = -1,22$ , бутадиен,  $e = -1,05$ ) оказывается даже более активным, чем стирол, у которого плотность электронов на двойной связи меньше ( $e = -0,80$ ), что казалось бы противоречит представлению о парциальном отрицательном заряде на конце растущей цепи. В действительности эти данные подтверждают представления о координационной природе роста цепи под влиянием литийорганических соединений. Первой стадии — образованию  $\pi$ -комплекса с атомом лития — должна способствовать повышенная электронная плотность на двойных связях мономера; вторая стадия — присоединение мономера к отрицательно-поляризованному концу цепи — протекает легче у мономеров с пониженной электронной плотностью на двойных связях.

В соответствии с таким механизмом во всех перечисленных случаях (пары 4, 5, 6, 12) при переходе к полимеризации под действием литийорганических соединений без электронодонорных добавок повышается относительная активность мономера с большей электронной плотностью на двойных связях по сравнению с сополимеризацией тех же мономеров в условиях типично-анионного процесса (под действием калийорганических соединений или  $LiR$  в тетрагидрофуране). При реакции через циклический комплекс реакционная способность мономеров могла из-



меняться по сравнению с полимеризацией в ионных парах вследствие стерических причин; но тогда при переходе к реакции в цикле можно было ожидать, что активность  $\alpha$ -метилстирола по сравнению со стиролом понизится; однако наблюдается обратное<sup>77</sup>.

Изучение механизма полимеризации под влиянием металлоорганических соединений методом сополимеризации прежде всего дало доказательства того, что активное звено растущей цепи заряжено отрицательно, т. е. полимеризация действительно протекает по анионному механизму. Данные по сополимеризации под влиянием литийорганических соединений в различных средах показали координационно-анионный механизм действия этого катализатора в углеводородном растворителе.

### 5. Сополимеризация под действием комплексных металлоорганических катализаторов Циглера — Натта

Комплексные металлоорганические катализаторы стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов получают из соединений металлов побочных подгрупп IV—VI групп Периодической системы элементов и металлоорганических соединений металлов I—III групп<sup>10, 88</sup>. В настоящее время доказана ионная и комплексная природа этих катализаторов; при росте активное звено цепи комплексно связано с катализатором, и в акте присоединения нового мономерного звена происходит гетеролитический разрыв связи катализатора с концевым звеном цепи и образование новой поляризованной связи<sup>10, 75</sup>.

Изучение сополимеризации позволяет выяснить некоторые детали механизма роста цепи. Данные о сополимеризации в присутствии катализаторов Циглера — Натта<sup>69, 70, 89–128</sup> приведены в табл. 6 и 7. В основном исследования проводились на стироле (табл. 6, пары 1—18), этилене, пропилене (табл. 6, пара 24) и диенах (табл. 6, пары 31—33).

Сополимеризация стирола с замещенными в ядре стиrolами носит идеальный характер, т. е.  $r_1 r_2 = 1$ ; более того, выполняется условие Уолла (5): константа сополимеризации равна отношению констант скорости роста при гомополимеризации мономеров в тех же условиях<sup>129–132</sup>

$$r_2 = \frac{1}{r_1} = \frac{k_{22}}{k_{11}},$$
 т. е. природа концевого звена цепи не влияет на скорость присоединения мономерного звена. Относительная активность  $p$ -замещенных стиролов зависит от электронодонорной способности заместителей: константы сополимеризации подчиняются правилу Гамметта  $\ln r_2 = \rho \sigma$ , причем константа реакции  $\rho$  отрицательна; следовательно, более активными оказываются мономеры с более высокой электронной плотностью на двойной связи, как при катионной полимеризации. Наоборот, более высокая реакционная способность этилена по сравнению с пропиленом, в котором в связи с наличием электронодонорного заместителя плотность электронов на двойной связи выше, рассматривалась ранее как аргумент в пользу анионной природы растущей цепи<sup>89, 90</sup>.

Для устранения возникшего противоречия предложена<sup>81, 93</sup> схема механизма реакции роста, учитывающая комплексную природу процесса стереоспецифической полимеризации. Как и в ранее приведенном механизме роста цепи под влиянием литийорганических соединений в углеводородной среде, рост цепи рассматривается как двустадийный процесс: первая стадия — образование комплекса мономера с активным центром, вторая стадия — присоединение мономера к концу растущей цепи, связанному с катализатором. Влияние электронной плот-

ТАБЛИЦА 6

## Сополимеризация под влиянием катализатора Циглера — Натта

№ пары	$M_1$	$M_2$	Катализатор	Среда	$r_1$	$r_2$	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Стирол $e = -0,80$	<i>p</i> -Метилстирол $e = -0,88$	TiCl <sub>4</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub> + Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub> + Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>3</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Бензол То же » » <i>n</i> -Гептан То же	0,90 0,84 0,85 0,85 1,0 ± 0,12	1,15 ± 0,08 1,19 1,18 1,18 1,0 ± 0,12	92, 118 92 92 92 95, 96
2		<i>o</i> -Метилстирол $e = -0,78$	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Бензол Толуол	12,5 ± 1 Смесь сополимеров различного состава	0,10 ± 0,01	92—94 122
3		<i>m</i> -Метилстирол $e = -0,72$	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Бензол	2,0 ± 0,1	0,50 ± 0,1	92, 93
4		2,4-Диметилстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	То же	7,7	0,13	92, 93
5		2,5-Диметилстирол $e = -0,84$	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	» »	33	0,03	92, 93
6		2,6-Диметилстирол	TiCl <sub>3</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Толуол	—	0	122
7		2,4,6-Триметилстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Бензол	—	0	92, 93
8		<i>p</i> -Этилстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	То же	0,95 ± 0,1	1,05 ± 0,1	92—94
9		<i>p</i> -Циклогексилстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	» »	2,08	0,48	92, 93
10		<i>o</i> -Фторстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	» »	5,6	0,18	92, 93
11		<i>m</i> -Фторстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	» »	2,13	0,47	92, 93
12		<i>p</i> -Фторстирол	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	» » Толуол	1,50 ± 0,1 Смесь сополимеров различного состава	0,60 ± 0,1	92, 93 122
13		<i>m</i> -Хлорстирол $e = -0,35$	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Бензол	2,34	0,43	92—94
14		<i>p</i> -Хлорстирол $e = -0,33$	TiCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	То же	2,20 ± 0,2	0,50 ± 0,1	92—94

15	<i>p</i> -Бромстирол $e=-0,35$	$TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$	»	»	$1,75 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,1$	92—94
16	<i>p</i> -Метоксистирол $e=-1,11$	$TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$	»	»	0,625	1,6	92—94
17	1-Винилнафталин $e=-1,12$	$TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$	»	»	$3,3 \pm 0,5$	$0,35 \pm 0,2$	92—94
18	<i>p</i> -Трeтбутилстирол	$TiCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3$	<i>n</i> -гептан толуол	Смесь гомополимеров Смесь сополимеров			95,96 122
19	<i>p</i> - <i>n</i> -Бутилстирол	$TiCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3$	<i>n</i> -гептан	Смесь гомополимеров			95,96
20	Пропилен	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	То же	При содержании $M_1$ в смеси 42 мол. % в сополимере его 4 мол. %			97
21	5-Метилгексен-1	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	»	Смесь двух сополимеров			98
22	4-Метилпентен-1	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	»	То же			98
23	Изопрен $e=-1,22$	$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$	бензол То же	0,1 I фр. $0,63 \pm 0,39$ II фр. $11 \pm 14$	6 $1,8 \pm 0,9$ $0,08 \pm 0,84$		99 100
24	Пропилен	$VOCl_3 + Al(n-C_6H_{13})_3$ $VCl_4 + Al(n-C_6H_{13})_3$ $VCl_3 + Al(n-C_6H_{13})_3$ $TiCl_4 + 3Al(n-C_6H_{13})_3$ $TiCl_3 + Al(n-C_6H_{13})_3$ $VAc_3 + AlCl(C_2H_5)_2$ $\beta-TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ $VO(OR)Cl_2 + AlCl_2C_3H_5$ $AlBr_3 - VCl_4 - Sn(C_4H_9)_4$ $VCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$ $VCl_4 + CH_3TiCl_3$ $VCl_4 + Zn(C_2H_5)_2$ $VCl_4 + Zn(n-C_4H_9)_2$ $VOCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3$ $TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$ $ZrCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$ $HfCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3$ $VCl_4 + Al(n-C_6H_{13})_3$ $VCl_3 + Al(n-C_6H_{13})_3$	<i>n</i> -гептан То же » » » » » » бензин бензин $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ $C_6H_{12}$ <i>n</i> -гептан То же	$17,95 \pm 0,27$ 7,08 $6,61 \pm 0,20$ 33,36 15,72 15,0 $3,0 \pm 0,5$ 17,5 16 16 16 16 28 37 61 76 $29,6 \pm 0,8$ $29,96 \pm 0,81$	$0,065 \pm 0,02$ 0,088 $0,145 \pm 0,007$ 0,039 0,110 0,04 $0,25 \pm 0,05$ 0,05 0,1 0,063 0,063 0,063 0,063 0,036 0,027 0,016 0,013 $0,019 \pm 0,001$ $0,043 \pm 0,01$	90,104,105 91,104,105 101,104,105 101,104,105 101,104,105 107 109 109 110,111 110 110 110 110 110 110 110 110 110 103,105 103,105	
25	Бутен-1	$VCl_4 + Al(n-C_6H_{13})_3$ $VCl_3 + Al(n-C_6H_{13})_3$	<i>n</i> -гептан То же	76 $29,6 \pm 0,8$ $29,96 \pm 0,81$	0,013 $0,019 \pm 0,001$ $0,043 \pm 0,01$		



ности на двойных связях мономеров в этих стадиях противоположно, и зависимость относительной активности мономера от полярного влияния заместителей определяется тем, какая из двух стадий реакции роста окажется более медленной. Натта с сотрудниками считают, что рост цепи при стереоспецифической полимеризации стиролов протекает по анионному механизму, но общая кинетика роста определяется стадией образования  $\pi$ -комплекса мономера с переходным металлом активного центра; этой стадии способствует повышенная электронная плотность на двойной связи мономера.

Такой механизм полимеризации Дануссо<sup>81</sup> предлагает назвать «анионной полимеризацией с противоионной атакой». Термин «анионная полимеризация», как было принято ранее, характеризует знак парциального заряда на активном звене растущей полимерной цепи; термин «противоионная атака» показывает, что скорость роста определяется взаимодействием мономера с противоионом.

С точки зрения предложенной схемы понятно, почему природа концевой звена цепи не влияет на скорость реакции роста при сополимеризации, в отличие от катионной и анионной сополимеризации. При сополимеризации и гомополимеризации стиролов под влиянием катализаторов Циглера — Натта скорость роста определяется только стадией образования комплекса молекулы мономера с переходным металлом; на этой стадии не сказываются различия в реакционной способности концевых звеньев, образовавшихся из различных мономеров.

Согласно рассматриваемому механизму роста цепи, снижение относительной активности пропилена и  $\alpha$ -бутена по сравнению с этиленом (пары 24 и 25 табл. 6) обусловлено не различиями в электронной плотности на двойных связях, а стерическими причинами. При определяющем влиянии полярных факторов различия в константах сополимеризации связаны с различиями в энергии активации реакции роста цепи<sup>20</sup>. Однако энергия активации в реакции роста под влиянием катализатора  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 + \text{VOCl}_3$  или  $\text{VCl}_4$  одинакова при гомополимеризации этилена, пропилена и их сополимеризации<sup>105</sup>; следовательно, разница в активности связана со стерическими причинами — с повышением стерических затруднений при реакции роста в ряду этилен — пропилен —  $\alpha$ -бутен<sup>10</sup>. На определяющую роль стерических причин при сополимеризации этилена с пропиленом (пара 24) и  $\alpha$ -бутином (пара 25), а также  $\alpha$ -бутена с пропиленом (пара 28) указывает также отсутствие температурного хода констант сополимеризации этих мономеров под влиянием всех изученных катализаторов<sup>90, 91, 101–111</sup>.

При сополимеризации этилена с пропиленом<sup>90, 91, 101–107, 110</sup> в стадии реакции роста, определяющей скорость всего процесса, принимает участие атом переходного металла, входящий в каталитический комплекс, поскольку значения констант сополимеризации изменяются с изменением природы соединения переходного металла, входящего в комплекс. Однако, если принять во внимание двухстадийную схему роста цепи, из такой зависимости нельзя заключить, как это делают Каррик с сотрудниками<sup>110</sup>, что рост цепи идет путем внедрения мономера по связи переходный металл — углерод.

Представление о том, что при реакции роста положение мономера фиксируется в реакционном комплексе, в настоящее время является наиболее распространенным объяснением стереоспецифичности действия катализаторов Циглера — Натта<sup>10</sup>. Стереоспецифичность катализаторов Циглера — Натта проявляется и при сополимеризации: в присутствии  $\text{VCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  образуются кристаллические сополимеры

этилена с *цис*- $\beta$ -бутеном и циклоолефинами, в которых звенья правильно чередуются, причем звенья  $\beta$ -бутена или циклоолефина образуют диизотактическую структуру<sup>112-116, 121</sup> (табл. 7). Стерическая избира-

ТАБЛИЦА 7

Сополимеризация этилена ( $M_1$ ) с двузамещенными этиленами под влиянием катализаторов Циглера—Натта. Условия полимеризации: среда — толуол; растворимый катализатор — триацетилацетонат ванадия  $+ Al(C_2H_5)_2Cl$ ; коллоидный катализатор  $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$ . Образование сополимера доказано фракционированием. Состав определен по содержанию радиоактивного этилена

№ пары	$M_2$	Катализатор	$M_1$ в исходной смеси, % мол.	$m_1$ в сополимере, % мол.	Ссылки на литературу
1	<i>Цис</i> -бутен-2	Растворимый	1	51	112—116
		То же	3	82,3	121
2	<i>Транс</i> -бутен-2	Коллоидный	1	67,5	112—116
		Растворимый	1	92	112—116
		То же	3	94,6	121
3	Пентен-2	Коллоидный	1	81	112—116
		То же	1	26	112, 116
4	Циклопентен	Растворимый	1	55	112, 116, 117
		То же	3	58,5	121
		Коллоидный	1	55	112, 116, 117
5	Циклогексен	То же	3	58	121
		Растворимый	3	97	121
		Коллоидный	3	93	121
6	Циклогептен	Растворимый	1	51	115, 116, 117
		То же	3	55,5	121
		Коллоидный	1	63	115, 116, 117
7	<i>Цис</i> -циклооктен	То же	3	65,5	121
		Растворимый	3	90	121
		Коллоидный	3	92	121

тельность этих катализаторов проявляется в том, что из смесей некоторых мономеров под действием катализаторов Циглера — Натта образуются не сополимеры, а смеси гомополимеров или двух сополимеров разного состава<sup>95, 96, 98, 100, 120, 122</sup> (пары 2, 12, 18, 19, 21—23, 30 табл. 6).

Данные по сополимеризации сопряженных диенов (бутадиена и изопрена, *цис*- и *транс*-пиперилена и 2,3-диметилбутадиена (пары 31—33, табл. 6) особенно наглядно показывают отличие координационных катализаторов Циглера — Натта от обычных катионных и анионных катализаторов. Если при применении типичных катионных и анионных катализаторов относительная реакционная способность диенового мономера определялась прежде всего величиной электронной плотности на его двойных связях<sup>28, 29, 69, 70, 84</sup>, то в присутствии координационных катализаторов константы сополимеризации диенов мало различаются между собой и, по-видимому, практически не зависят от электронной плотности на двойных связях мономера.

В настоящее время показано, что комплексные катализаторы на основе галогенидов титана вызывают полимеризацию по координационно-анионному механизму<sup>133, 134</sup>, а катализаторы на основе галогенидов кобальта — по координационно-катионному<sup>134, 135</sup>; однако эти различия не приводят к существенной разнице в величине констант сополимеризации диенов под влиянием двух типов комплексных катализаторов (пары 31 и 32 табл. 6). Можно предполагать, что относительная активность диеновых мономеров в процессе сополимеризации

определяется прежде всего стерическими причинами; в качестве подтверждения можно указать на неспособность *цис*-пиперилена (в отличие от *транс*-пиперилена) полимеризоваться и входить в сополимер с бутадиеном под влиянием ряда комплексных катализаторов:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{VCl}_3 \cdot \text{ТГФ}$  или  $\text{VAc}_3$ <sup>127</sup>;  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} + \text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <sup>128</sup>, а также на существование зависимости между составом и микроструктурой цепи сополимеров, получаемых в присутствии каталитических систем на основе соединений кобальта и никеля<sup>69, 70, 124–126</sup>.

Данные о сополимеризации в присутствии катализаторов Циглера, таким образом, показывают, что в этом процессе полимерная цепь не является ни свободным анионом, ни катионом; механизм реакции роста определяется природой каталитического комплекса, в котором полимерная цепь занимает определенное положение, и рост цепи протекает как ступенчатый процесс, состоящий из 2 стадий: 1) образование комплекса активный центр — мономер и 2) присоединение мономерного звена к цепи. В связи с координационным характером процесса роста цепи относительная активность мономеров определяется в значительной степени не полярными, а стерическими факторами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 205 (1944).
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944).
3. Y. Landler, C. r., **230**, 539 (1960).
4. Y. Landler, J. Polymer. Sci., **8**, 63 (1952).
5. D. O. Jordan, F. E. Treloar, J. Chem. Soc., **1961**, 734.
6. D. C. Pepper, P. J. Reilly, J. Polymer Sci., **58**, 639 (1962).
7. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **38**, 1891 (1960).
8. S. Bywater, D. J. Worsfold, Там же, **40**, 1564 (1962).
9. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **146**, 368 (1962).
10. Дж. Натта, И. Паскуон, Кинетика и катализ, **3**, 805 (1962).
11. R. M. Joshi, S. L. Karig, J. Polymer Sci., **14**, 508 (1954).
12. M. Fineman, S. D. Ross, Там же, **5**, 259 (1960).
13. M. Szwarc, Makromol. Chem., **35**, II, 132 (1960).
14. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, ЖТФ, **28**, 114 (1958).
15. Д. С. Реррег, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулам. Прага, 1957.
16. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Е. М. Кузнецова, ДАН, **130**, 1253 (1960).
17. K. F. O'Driscoll, J. Polymer. Sci., **57**, 721 (1962).
18. R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, C. S. Cohn, Там же, **42**, 501 (1960).
19. R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, W. S. Goode, J. Am. Chem. Soc. **82**, 400 (1962).
20. T. Higashimura, Y. Imanishi и другие, Polymer, **3**, 167 (1962).
21. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Соплимеризация, ИЛ, М., 1953.
22. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 197.
23. S. Okamura, T. Higashimura, N. Kanoh, Makromol. Chem., **47**, 35 (1962).
24. J. Smid, M. Szwarc, J. Polymer Sci., **61**, 31 (1962).
25. D. J. Kelly, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1597 (1959).
26. I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569 (1961).
27. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомол. соед., **2**, 365 (1960).
28. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Ли Цзун-чан, ДАН, **126**, 582 (1959).
29. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН, **119**, 982 (1958).
30. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомол. соед., **3**, 1482 (1961).
31. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Там же, **2**, 1082 (1960).
32. Ju. L. Spirin, A. A. Arest-Yakubovich, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, J. Polymer Sci., **58**, 1181 (1962).
33. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, N. Y., 1953, стр. 227.

34. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **63**, 803 (1941).
35. M. Morton, F. R. Ellis, J. Polymer Sci., **61**, 25 (1962).
36. K. F. O'Driscoll, I. Kuntz, Там же, **61**, 19 (1962).
37. A. V. Tobolsky, R. J. Boudreau, Там же, **51**, S 53 (1961).
38. R. S. Florin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1867 (1949); **73**, 4468 (1951).
39. C. G. Overberger, V. G. Kamath, Там же, **81**, 2910 (1959).
40. C. G. Overberger, V. G. Kamath, Там же, **85**, 446 (1963).
41. R. J. Boudreau, Diss. Abstr., **22**, 1836 (1961).
42. Ю. Л. Спири и другие, ДАН, **139**, 899 (1961).
43. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Высокомол. соед., **2**, 1811 (1960).
44. С. П. Миценгендлер и другие, Там же, **5**, 212 (1963).
45. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry. McGraw Hill, N. Y., 1940, стр. 184.
46. В. А. Пальм, Усп. химии, **30**, 1069 (1961).
47. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., **36**, 275 (1959).
48. M. C. Shen, J. Polymer Sci., B. Polymer. Lettr., **1**, 11 (1963).
49. J. E. Mulvaney, C. G. Overberger, Fortsch. Hochpolym. Forsch., **3**, 106 (1961).
50. K. Hirota, K. Kuwata, J. Polymer Sci., **60**, 52 (1962).
51. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, Там же, **37**, 363 (1959).
52. A. V. Tobolsky, K. F. O'Driscoll, R. J. Boudreau, Там же, **31**, 115 (1958).
53. A. V. Tobolsky, K. F. O'Driscoll, Там же, **31**, 123 (1958).
54. Р. В. Басова и другие, ДАН, **149**, 1067 (1963).
55. Б. Л. Ерусалимский, Усп. химии, **32**, 1458 (1963).
56. C. G. Overberger, L. H. Arnold, J. J. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5541 (1950).
57. C. G. Overberger, L. H. Arnold и другие, Там же, **74**, 4849 (1952).
58. C. G. Overberger, R. J. Ehrig, D. Tanner, Там же, **76**, 773 (1954).
59. C. G. Overberger, D. Tanner, E. M. Pearce, Там же, **80**, 4566 (1958).
60. C. S. Marvel, R. Gilkey и другие, J. Polymer Sci., **6**, 483 (1951).
61. F. C. Foster, Там же, **5**, 369 (1950).
62. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **100**, 925 (1953).
63. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск и другие, Высокомол. соед., **1**, 1845 (1959).
64. H. Immergut, G. Kollman, A. Malatesta, Makromol. Chem., **41**, 9 (1960).
65. T. Alfrey, H. Wechsler, J. Am. Chem. Soc., **70**, 4266 (1948).
66. J. Rehner, H. L. Zapp, W. L. Sparks, J. Polymer Sci., **11**, 21 (1953).
67. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 1333 (1959).
68. N. Kano, A. Gotoh, T. Higashimura, S. Okamura, Makromol. Chem., **63**, 106 (1963).
69. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, ДАН, **149**, 595 (1963).
70. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева и другие, ДАН, **151**, 1322 (1963).
71. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии. Госхимиздат, 1962, стр. 262.
72. K. Ziegler, K. Bähr, Ber., **61**, 253 (1928).
73. А. А. Коротков, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулам, Прага, 1957.
74. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., **40**, 73 (1959).
75. М. И. Мосевичкий, Усп. химии, **28**, 465 (1959).
76. C. E. Coates, Organo-Metallic Compounds, London, Methuen, 1956, стр. 7.
77. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 1258 (1959).
78. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, ДАН, **115**, 516 (1957).
79. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **128**, 1232 (1960).
80. С. П. Миценгендлер, Н. Н. Иванов, А. А. Коротков, Высокомол. соед., **3**, 219 (1961).
81. E. Dapusso, Chim. Industria, **44**, 611 (1962).
82. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, Высокомол. соед., **4**, 361 (1962).
83. Ю. Л. Спири и другие, J. Polymer Sci., **53**, 233 (1961).
84. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, М. Ф. Колечкова, Е. Н. Кропачева, ДАН, **144**, 347 (1962).
85. M. Shima, D. N. Bhattacharyya, I. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1306 (1963).
86. J. Furukawa, T. Saegusa, K. Iwako, Kagyo Kagaku Zasshi, **65**, 2079 (1962).
87. R. S. Stearns, L. F. Forman, J. Polymer Sci., **41**, 381 (1959).
88. G. Natta, Angew. Chem., **68**, 393 (1956).
89. G. Natta, A. Valvassori и другие, Chim. Industria, **39**, 733 (1957).



90. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajare, Там же, **39**, 747 (1957).
91. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajare, Там же, **39**, 825 (1957).
92. F. Danusso, D. Sianesi, Там же, **44**, 474 (1962).
93. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, Makromol. Chem., **30**, 238 (1959).
94. D. Sianesi, G. Pajaro, F. Danusso, Chim. Industria, **41**, 1176 (1959).
95. C. G. Overberger, F. Ang, J. Am. Chem. Soc., **82**, 929 (1960).
96. F. Ang, Diss. Abstr., **20**, 1161 (1959).
97. Г. А. Разуваев, К. С. Минский, И. З. Шапиро, Высокомол. соед., **4**, 1833 (1962).
98. J. H. Anderson и другие, J. Polymer Sci., **56**, 391 (1962).
99. Е. В. Заболотская и другие, ДАН, **140**, 824 (1961).
100. N. Yamazaki и другие, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 1687 (1961).
101. G. Natta, G. Mazzanti и другие, Chim. Industria, **40**, 717 (1958).
102. G. Natta, G. Mazzanti и другие, Там же, **40**, 896 (1958).
103. G. Natta, G. Mazzanti и другие, Там же, **41**, 764 (1959).
104. G. Natta, J. Polymer Sci., **34**, 88 (1959).
105. G. Natta, G. Mazzanti и другие, Там же, **51**, 429 (1961).
106. G. Natta, A. Valvassori и другие, Chim. Industria, **42**, 468 (1960).
107. G. Natta, G. Mazzanti и другие, J. Polymer Sci., **51**, 411 (1961).
108. A. Valvassori, G. Sartori, F. Ciampelli, Там же, **44**, 1095 (1962).
109. G. Bier, Angew. Chem., **73**, 186 (1961).
110. F. J. Karol, W. L. Carrick, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2654 (1961).
111. G. W. Phillips, W. L. Carrick и другие, Там же, **84**, 920 (1962).
112. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Chim. Industria, **44**, 1212 (1962).
113. G. Natta и другие, Koll. Ztschr., **182**, 50 (1962).
114. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti и другие, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3343 (1961).
115. G. Natta и другие, Makromol. Chem., **58**, 242 (1962).
116. G. Natta, Pure Appl. Chem., **4**, 363 (1962).
117. G. Natta и другие, Makromol. Chem., **54**, 95 (1962).
118. Н. С. Волкова, Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель и другие, Высокомол. соед., **1**, 1758 (1959).
119. S. Tocker, J. Am. Chem. Soc., **85**, 640 (1963).
120. A. D. Ketley, J. Polymer Sci., B. Polym. Lettr., **1**, 121 (1963).
121. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Makromol. Chem., **61**, 178 (1963).
122. C. G. Overberger, S. Nozakura, J. Polymer Sci., A, **1**, 1439 (1963).
123. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгопоск, М. Ф. Колечкова, Е. Н. Кропачева, Высокомол. соед., **5**, 357 (1963).
124. J. Furukawa и другие, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 2074 (1962).
125. I. Pasquon, L. Porri и другие, Chim. Industria, **43**, 509 (1961).
126. J. Furukawa и другие, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 2052 (1962).
127. L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, Makromol. Chem., **61**, 90 (1963).
128. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, ДАН, **155**, 1101 (1964).
129. D. Sianesi, F. Danusso и другие, Chim. Industria, **41**, 968 (1959).
130. D. Sianesi, F. Danusso и другие, Там же, **41**, 287 (1959).
131. D. Sianesi, F. Danusso и другие, Там же, **41**, 515 (1959).
132. D. Sianesi, F. Danusso и другие, Там же, **41**, 964 (1959).
133. C. F. Feldman, E. Perry, J. Polymer Sci., **46**, 217 (1960).
134. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, ДАН, **159**, 365 (1964).
135. C. W. Childers, J. Am. Chem. Soc., **85**, 229 (1963).

В. н.-и. ин-т синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева