

УДК 541.54 : 547.31

## МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ

**[A. A. Коротков] и C. P. Миценгендлер**

В анионной полимеризации в противоположность свободно-радикальной отсутствует единая теория, способная объяснить все наблюдаемые явления, которые, как правило, трактуются с различных позиций.

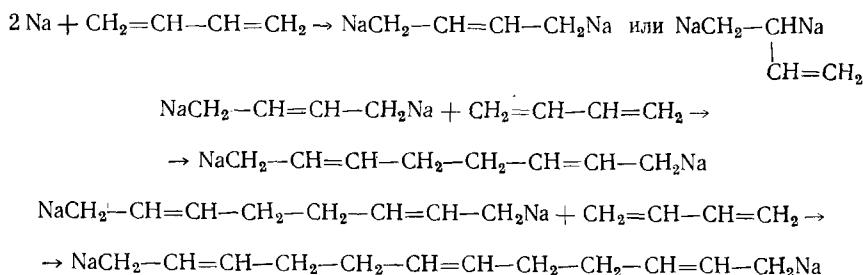
В настоящей статье сделана попытка критического разбора существующих в данной области представлений. Библиография — 90 наименований.

Полимеризация виниловых и дивиниловых соединений под влиянием щелочных металлов и их органических соединений рассматривается большинством исследователей как реакция последовательного металло-органического синтеза<sup>1—5</sup>.

В результате многократного ступенчатого присоединения молекул мономера к исходному металлоорганическому соединению образуется полимер с большим молекулярным весом. Если к такому полимерному металлоорганическому соединению добавить новую порцию мономера, то он будет присоединяться к макромолекуле и полимеризация возобновится. Такие растущие полимерные цепи Шварц очень удачно назвал «живыми» полимерами<sup>6</sup>.

Рост «живого» полимера будет, естественно, происходить при отсутствии в реакционной среде примесей (вода, спирт, альдегиды), а в мономере — таких функциональных групп, которые могут взаимодействовать с металлоорганическими соединениями.

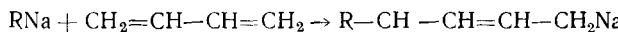
В 1928 г. Циглер<sup>1, 2</sup> на основании своих экспериментальных данных, а также данных Шленка<sup>7</sup> и других исследователей пришел к заключению, что полимеризация дивинила под действием натрия является сложной последовательной реакцией, в которой на каждой стадии происходит присоединение мономера к динатрийорганическому соединению:



и т. д.

Если вместо металлического натрия использовать натрийорганическое соединение, то механизм роста полимерных цепей не изменится, только

мономер будет присоединяться к мононатриевому соединению:

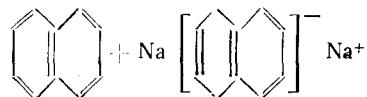


Циглеру удалось выделить промежуточные продукты и доказать ступенчатое протекание полимеризации. Для таких ступенчатых реакций характерно постепенное нарастание молекулярного веса полимера во времени. При низких температурах можно оборвать рост цепи на любой стадии. Степень полимеризации определяется соотношением между количеством израсходованного мономера и катализатора.

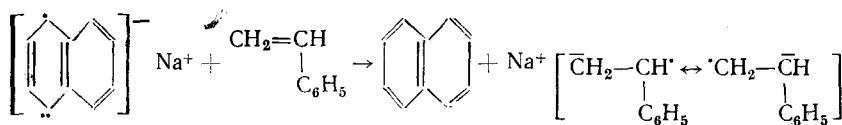
Циглер<sup>8, 9</sup>, Медведев<sup>10</sup> и Мортон<sup>11–13</sup> указывали на особый вид реакций полимеризации виниловых мономеров при действии органических соединений щелочных металлов. Например, трифенилметилнатрий и дифенилэтилкалий вызывают полимеризацию дивинила и стирола с образованием полимеров относительно высокого молекулярного веса. Даже при большом избытке катализатора не удается выделить первичных продуктов присоединения дивинила или стирола к металлоорганическому соединению. При смешении растворов мономера и металлоорганического соединения окраска последнего бледнеет или исчезает совершенно, но после завершения полимеризации вновь восстанавливается<sup>10</sup>, т. е. металлоорганическое соединение практически не расходуется и регенерируется. В отличие от ступенчатых эти реакции были названы катализитическими. Предполагалось, что такие катализитические реакции полимеризации должны протекать по механизму, отличному от ступенчатой полимеризации. По этому поводу были высказаны противоречивые взгляды: Циглер и в случае катализитической полимеризации выделил промежуточные низкомолекулярные продукты и тем самым показал, что механизм катализитической и ступенчатой полимеризации один и тот же<sup>9</sup>.

Коротков<sup>14, 15</sup>, используя альфиновый катализатор (типичный для катализитической полимеризации) и бутиллитий (типичный для ступенчатой полимеризации) получил сополимеры с одинаковым составом. Это служило подтверждением того, что механизм реакции в обоих случаях одинаков. Наблюдаемые различия при ступенчатой и катализитической полимеризации связаны, по мнению авторов<sup>9, 14</sup>, с различием в соотношении скоростей реакции зарождения центров полимеризации, роста и обрыва цепей.

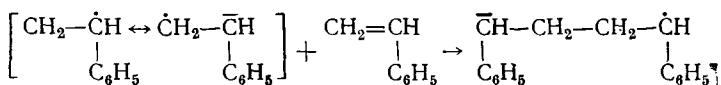
В последние годы Шварц с сотр.<sup>3, 16–18</sup> высказали новую точку зрения на механизм аналогичных реакций. Металлический натрий, растворяясь в тетрагидрофуране в присутствии ароматических соединений с конденсированными ядрами, образует окрашенное комплексное соединение<sup>19, 20</sup>:



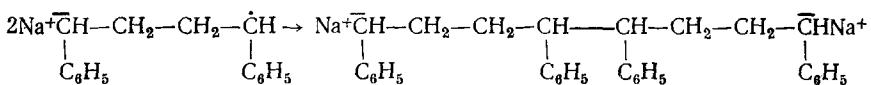
По мнению Шварца, при добавлении к этому соединению мономера происходит передача электрона от натрийнафталина к мономеру с образованием ион-радикала, у которого неспаренный электрон не локализован, т. е. образовавшееся соединение не является ни истинным анионом, ни истинным радикалом:



Предполагалось, что анион-радикал образуется лишь после присоединения второй молекулы стирола, когда между тремя электронами не будет прямого взаимодействия:

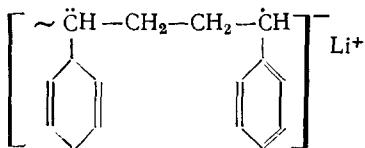


Такая структура димера наиболее вероятна, так как и анион и радикал стабилизированы фенильной группой. Образовавшийся димерный анион-радикал в принципе может присоединять стирол как по анионному, так и по радикальному механизму. Как правило, в условиях низкотемпературной полимеризации происходит рекомбинация радикальных концов двух молекул димерного анион-радикала с образованием тетрамерного дианиона, который становится единственным активным центром полимеризации:



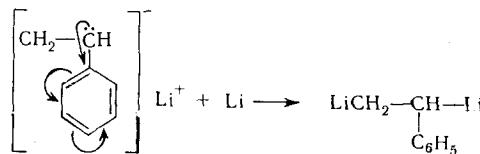
Реакция переноса электрона от натрийнафталина к мономеру протекает очень быстро в тетрагидрофуране и не происходит в углеводородных средах.

Экспериментальным подтверждением гипотезы Шварца явились работы Тобольского<sup>21-26</sup> по сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии дисперсии металлического лития. Образующиеся сopolимеры в некоторых случаях имели повышенное содержание звеньев стирола вместо практически чистого полиметилметакрилата, получаемого с другими анионными катализаторами, например бутиллитием. Для объяснения аномального состава сополимера было сделано допущение, что реакция инициирования литием аналогична реакции с натрийнафталином, т. е. происходит передача электрона от лития к стиролу с образованием анион-радикала с разделенными электронами:



Такой активный центр предопределяет дальнейший рост цепи с одного конца по радикальному механизму, а с другого — по анионному. Повышенное содержание стирола в полученном сополимере обусловлено полимеризацией по радикальному механизму. В полярных растворителях содержание звеньев стирола резко снижается. Однако Коротков с сотр.<sup>27</sup> получили аналогичные результаты при сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии типичного анионного катализатора — твердого метиллития. Предполагается, что закономерности, присущие реакции, протекающей с передачей электрона от натрийнафталина к стиролу в растворе, не должны распространяться на реакции, протекающие с передачей электрона на поверхности металла, что имеет место при взаимодействии стирола с металлическим литием. Данные Тобольского интерпретируются следующим образом: так как в результате первого акта инициирования ион-радикал (стириллитий) образуется на поверхности металла, то его электронная ненасыщенность должна немед-

ленно компенсироваться за счет электронов металла, обладающих высокой подвижностью. В результате взаимодействия стирола и лития должно образоваться дилитиевое соединение:

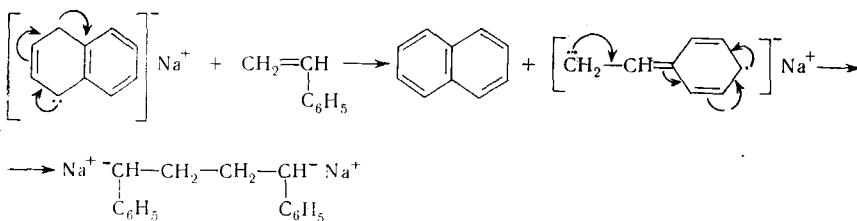


Вследствие плохой растворимости последнего, реакция роста цепей на поверхности металла будет происходить предпочтительно за счет мономера, обладающего большей адсорбцией. В данном случае таким мономером, по-видимому, является стирол.

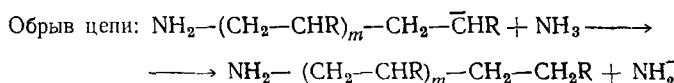
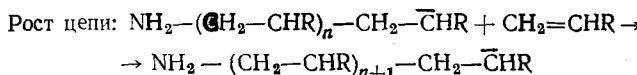
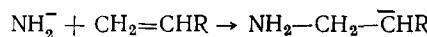
После того как полимерные цепи достигнут достаточной величины и в виде дианиона перейдут в раствор, начнется обычная анионная полимеризация, при которой в полимерную цепь входит практически один метилметакрилат. В результате образуются блок-полимеры. В случае же сополимеризации мономеров с близкими адсорбционными свойствами (например, дивинил и стирол) состав сополимера не зависит от гетерогенности катализатора или среды. Таким образом, результаты Тобольского не могут служить однозначным подтверждением гипотезы Шварца об образовании анион-радикала с разделенными электронами.

Коротков с сотр.<sup>27</sup> на основании данных по сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии анионных катализаторов полагают, что при полимеризации в гомогенных условиях отсутствует стадия образования анион-радикала с разделенными электронами.

Дианионы образуются в результате димеризации на начальной стадии инициирования:



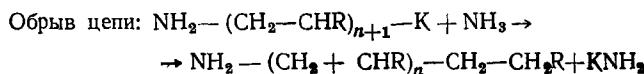
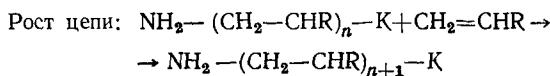
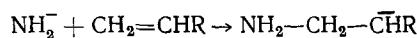
Прайс<sup>28</sup> первый предложил рассматривать щелочную полимеризацию как анионный процесс, в котором активным центром является трехвалентный отрицательно заряженный углерод (карбанион). В дальнейшем Саундерс<sup>29</sup> и Хиггинсон<sup>30</sup> пытались экспериментально подтвердить предложенный механизм. Например, для полимеризации стирола при действии амида калия в жидком аммиаке была предложена следующая схема<sup>30</sup>:



Такая трактовка процесса предусматривает диссоциацию амида калия на свободные анион и катион. Атакующий анион разрывает двойную связь мономера с образованием ковалентной связи на одном конце молекулы, и активного центра (карбаниона) — на другом. Предполагается, что в пределах кулоновского притяжения анион действует как самостоятельная частица, не связанная с противоионом.

Приведенная схема подтверждалась результатами кинетических исследований полимеризации, проведенными Хиггинсоном. Он показал, что скорость полимеризации пропорциональна концентрациям мономера и иона амида, что каждая молекула полимера содержит группу  $\text{NH}_2$ , а молекулярный вес не зависит от концентрации катализатора и пропорционален концентрации мономера.

Однако полученные результаты можно с равным успехом объяснить на основании гипотезы Циглера, предложив для этой реакции следующую схему<sup>31</sup>:



При таком ступенчатом механизме уравнение кинетики полимеризации и зависимость среднего молекулярного веса от величины кинетических констант и концентрации реагентов совпадают с зависимостями Хиггинсона, полученными исходя из представлений об ионном механизме реакции. Кроме того, Шатенштейн<sup>32</sup> показал, что стирол полимеризуется на поверхности твердого амида калия, когда последний не диссоциирован, и эта реакция не может поэтому служить однозначным подтверждением гипотезы Прайса.

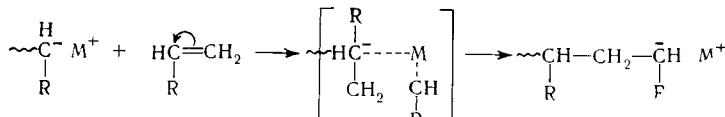
Обширный экспериментальный материал подтверждает, что противоион всегда принимает участие в актах роста полимерных цепей. Если бы центром полимеризации являлся свободный карбанион, то природа катиона катализатора могла оказать влияние только на скорость реакции зарождения центров полимеризации, но не на направление элементарной реакции роста цепи. Согласно экспериментальным данным, макроструктура, и свойства полимеров, т. е. все, что определяется направлением реакции, зависит от природы катиона. Известно, например, что содержание 1,2- и 3,4-звеньев в полидиенах сильно зависит от природы катиона<sup>10, 14, 33, 34</sup>, зависит от него и стереорегулярность полимера<sup>35, 36</sup>. Состав сополимеров также резко изменяется при переходе от литий- и натрийорганических соединений к калийорганическим<sup>14, 21, 35, 37</sup>. Указанные различия в структуре полимеров и составе сополимеров иногда объясняют изменением механизма процесса. Считают, например, что полимеризация в присутствии литий- и калийорганических соединений протекает по радикальному и по анионному механизму, соотношение между которыми зависит от условий проведения реакции полимеризации (природы металла, среды)<sup>5, 34–42</sup>.

Экспериментальные факты о влиянии металла катализатора на скорость и направление полимеризации привели большинство исследователей

лей к заключению, что в углеводородной среде активным центром полимеризации является ионная пара или диполь<sup>5, 43-47</sup>:



регенерирующиеся в стадии роста на концах полимерных цепей после присоединения каждой молекулы мономера:



При полимеризации в присутствии катализаторов, легко подвергающихся ионизации, например, натрий- и калийорганических соединений в сильно сольватирующем или полярном растворителе, допускается, что степень ионизации диполя сильно увеличена, и активный центр рассматривается как карбанион.

Перечисленные выше представления, несмотря на кажущиеся различия, имеют общий характер. Общность заключается в том, что полимеризация рассматривается как ступенчатая реакция, протекающая через последовательное присоединение мономерных молекул к активным центрам, которыми могут быть анионы или ионные пары и, следовательно, природа активных центров аналогична природе исходных металлоорганических соединений.

Такая трактовка, по существу, является развитием гипотезы Циглера, только в последней связь C—M рассматривалась как ковалентная, а в новой трактовке — как ионная или ион-дипольная. Различие еще заключается в том, что при рассмотрении конкретных реакций теперь учитывается степень полярности связи в концевых группах в зависимости от строения мономера, растворителя, природы металла и других условий реакций.

Накопившиеся за последние годы экспериментальные данные нельзя объяснить с позиций механизма ступенчатой полимеризации. Для истолкования наблюдаемых отклонений вводятся вспомогательные гипотезы и допущения. Ниже приводятся несколько характерных случаев.

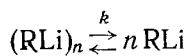
Так, факт регенерации катализатора после завершения полимеризации дивинила или стирола в присутствии органических соединений щелочных металлов<sup>8-10</sup> (появление первоначальной окраски раствора) нельзя объяснить, если рассматривать полимеризацию как металлоорганический синтез.

Например, при полимеризации дивинила Циглер<sup>8, 9</sup> объясняет появление окраски исходного катализатора — трифенилметилнатрия металлизацией следов трифенилметана. Непонятно, почему металлизация подвижного водорода трифенилметана начинается только после завершения полимеризации дивинила. Аналогичный случай регенерации катализатора при полимеризации дивинила в присутствии фенилизопропилкалия в диэтиловом эфире объяснялся возможностью существования схожего случая «цепного катализа», однако механизм полимеризации и регенерации катализатора не был приведен<sup>10</sup>.

При полимеризации изопрена<sup>48</sup>, дивинила<sup>49</sup> и стирола<sup>5, 43</sup> под влиянием бутиллития в углеводородной среде, а также α-метилстирола в присутствии натрийнафталина в тетрагидрофуране<sup>50</sup> отмечалась аномаль-

ная зависимость скорости реакции от начальной концентрации металлоорганического соединения. Скорость реакции не зависит от начальной концентрации катализатора ( $n_0$ ) при высоких значениях последней, и полученная зависимость —  $\frac{dm}{dt} = f(n_0)$  имеет вид кривой с насыщением.

Эту аномальную закономерность объясняют специфическими свойствами литийорганических соединений образовывать в углеводородной среде ассоциаты, неактивные в полимеризации<sup>51–60</sup>. Вельх<sup>43</sup>, например, допускает наличие в углеводородной среде подвижного равновесия между ассоциированными неактивными молекулами литийорганических соединений и их мономерной активной формой:

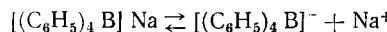


где R — бутил или полимерные радикалы. В этом случае скорость реакции полимеризации должна быть пропорциональна корню 6- или 7-й степени из начальной концентрации бутиллития (при  $n=6$  или 7), и зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации катализатора будет иметь вид кривой с насыщением. Гипотеза о наличии ассоциатов, при введении различных допущений, в ряде случаев позволяет объяснить результаты многих исследований<sup>53</sup>, и поэтому она нашла широкое распространение и признание<sup>5, 52–64</sup>. Однако предложенное толкование требует еще количественной проверки. Сторонники ступенчатого механизма полимеризации, отождествляя природу активных центров с природой исходного металлоорганического соединения, принимают, что прочность ассоциатов растущих цепей зависит от природы мономера, чем и объясняется различие в активности мономеров при полимеризации<sup>68</sup>. Более высокую активность стирола, по сравнению с изопреном или дивинилом при раздельной полимеризации, связывают с большей склонностью растущих цепей полидиенов к ассоциации. Однако тогда становится непонятным резкое уменьшение активности стирола по сравнению с указанными диенами при сополимеризации. Кроме того, известно, что степень ассоциации литийорганических соединений снижается с увеличением алкильного радикала<sup>46, 65</sup>. Поэтому при переходе от этиллития к полимерным литийалкилам должна нарушаться аномалия в зависимости скорости полимеризации от концентрации литийалкилов. Однако это не наблюдается. По этой же причине при образовании ассоциатов смешанных литийорганических соединений (исходных и высокомолекулярных) в диссоциированном состоянии должны находиться преимущественно полимерные литийалкилы. Это должно приводить к неполному использованию исходного катализатора (например, бутиллития, даже при относительно низких его концентрациях), и как следствие, к получению полимера с широким молекулярно-весовым распределением и высоким среднечисловым молекулярным весом. Как известно, при анионной полимеризации получаются полимеры, как правило, с узким молекулярно-весовым распределением, а степень полимеризации равна отношению концентраций мономера к катализатору, т. е. в процессе участвует все количество исходных литийорганических соединений. Доводы в пользу наличия ассоциатов «живых» литийполиалкилов, основанные на том наблюдении, что вязкость растворов «живых» полидиенов снижается при добавлении бутиллития<sup>66</sup>, тетрагидрофурана или спирта<sup>67–69</sup>, не могут служить однозначным доказательством. Положение о том, что аномальная зависимость  $\frac{dm}{dt} = f(n_0)$  обусловлена ассоциацией металлоорганических соединений в углеводородной среде, находится в противоречии с

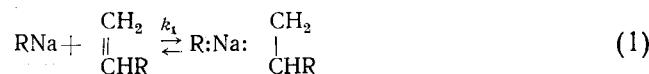
данными Подольского и Короткова<sup>50</sup> по полимеризации  $\alpha$ -метилстирола при действии нафтилнатрия в тетрагидрофуране. Было показано, что в тетрагидрофуране, когда ассоциация металлоорганических соединений не происходит<sup>43, 57, 67, 70, 71</sup>, скорость полимеризации также не зависит от начальных концентраций катализатора при их высоких значениях. Аналогичную аномальную зависимость наблюдали Шварц и Щульц<sup>72-75</sup> при полимеризации стирола в тетрагидрофуране под влиянием «живого» полистирола. Они нашли, что константа скорости полимеризации убывает с повышением начальной концентрации «живого» полимера. Константу скорости рассчитывали исходя из предположения, что реакция протекает без обрыва по ступенчатому механизму. Так как допускали, что концентрация активных концов «живых» полимеров не изменяется в течение реакции, то расчет производили по уравнению кинетики для псевдомономолекулярной реакции. Для объяснения аномальной зависимости авторы выдвинули дополнительные предположения, прямо противоположные ранее рассмотренным, допустив, что «живые» полимеры в тетрагидрофуране диссоциированы:



и что, как ионная пара, так и свободный карбанион являются центрами полимеризации, обладающими, естественно, различной активностью. Поводом для этого послужило наличие электропроводности «живого» полистирола в тетрагидрофуране<sup>76</sup>, а также то обстоятельство, что добавка тетрафенилборната приводила к резкому снижению величины константы скорости реакции, которая мало зависела от начальной концентрации «живого» полистирола<sup>76-78</sup>. Резкое снижение скорости полимеризации рассматривалась как доказательство того, что на концах растущих цепей находятся свободные анионы, концентрация которых очень сильно снижается при введении тетрафенилборната из-за резкого повышения концентрации противоиона в результате реакции диссоциации:

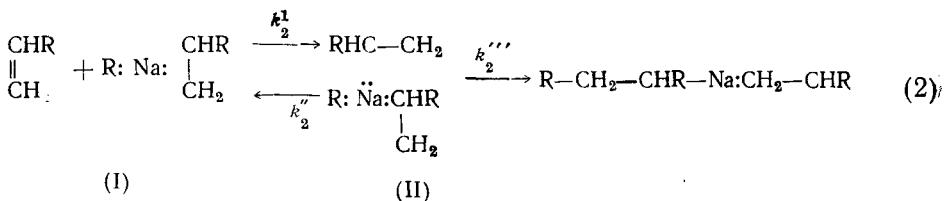


Принципиально иные представления о механизме гомогенной каталитической полимеризации в присутствии металлоорганических соединений были высказаны Коротковым<sup>48, 50, 79-84</sup>. На основании анализа кинетики полимеризации, а также исследования зависимости среднего молекулярного веса полимера и его молекулярно-весового распределения от величины концентраций исходных реагентов и констант скорости элементарных реакций, автор обосновал координационный характер анионной полимеризации, которая протекает значительно сложнее, чем это представлялось исходя из ступенчатого механизма. В предложенной гипотезе активные центры полимеризации рассматриваются не как металлоорганические соединения, а как более реакционноспособные комплексные соединения мономера и металлоорганических соединений, образующиеся за счет электронов  $\pi$ -связи непредельного соединения и  $p$ -электронов валентной оболочки металла:



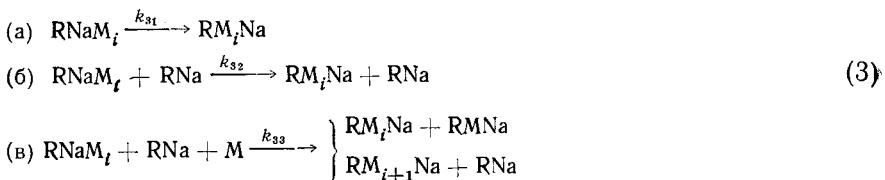
В таких комплексных соединениях с координационным числом 2 расположение лигандов относительно центрального атома (металла) долж-

но быть близким к линейному, что обеспечивает их относительную стабильность. С другой стороны, за счет ослабления и поляризации связи C—M, а также координационной ненасыщенности центрального атома (щелочного металла) повышается реакционная способность этих соединений, и присоединение второй молекулы мономера (рост цепи) должно протекать со значительно более высокой скоростью:



Чередование зарядов у соседних атомов углерода внутри координационной сферы комплексного соединения (II) обусловливает легкость перераспределения зарядов и тем самым большую скорость реакции изомеризации с образованием вновь комплексного соединения (I), являющегося активным центром полимеризации.

Многократное повторение элементарных актов образования промежуточных соединений (II) и их изомеризации в активные центры приводит, в конечном итоге, к образованию полимерных молекул. Второй отличительной чертой выдвигаемого механизма является наличие кинетического обрыва растущих цепей. Последние способны самопроизвольно (а), при столкновении с исходным металлоорганическим соединением (б) или при участии мономера (в) дезактивироваться, образуя полимерные металлоорганические соединения — «живой полимер»:



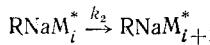
Последние могут опять присоединить мономер со скоростью  $k_1$  или  $k_1'$  и основа стать центрами полимеризации:



Эти вторичные активные центры после присоединения некоторого числа мономерных молекул могут вновь дезактивироваться и т. д., до исчерпания мономера. Авторы полагают, что  $k_1 = k_1'$  только в частном случае. Таким образом, согласно этой гипотезе, реакция полимеризации слагается, в отличие от ступенчатого механизма, не менее чем из трех элементарных реакций<sup>81</sup>.

Гипотеза Короткова о координационном механизме реакции «анионной» полимеризации предусматривает два направления реакции: первое, названное авторами координационно-ступенчатым, когда исходное металлоорганическое соединение теряет свою индивидуальность в стадии роста уже после присоединения первой молекулы мономера (уравнение 2) и второе — координационно-катализитическое, когда исходное металлоорганическое соединение сохраняет свою индивидуальность в стадии ро-

ста, т. е. участвует в целом в построении активного центра полимеризации<sup>81</sup>:



но теряет ее на стадии обрыва\* (см. схему 3).

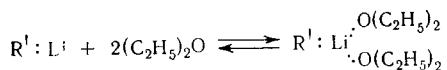
Образовавшиеся в результате реакции 3 (а, б, в) металлоорганические соединения способны начать полимеризацию, но уже по координационно-ступенчатому механизму.

На основе этих представлений Коротков вывел уравнение для кинетики нестационарных реакций и степени полимеризации с использованием новой переменной  $\varphi$ , названной условным временем и связанной с обычным временем соотношением  $d\varphi = m dt$ ;  $\varphi = \int_0^t \bar{m} dt$ , где  $m$  — концентрация мономера,  $t$  — время реакции.

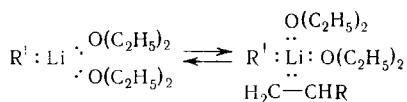
Полученные зависимости позволяют объяснить наблюдаемые явления в области каталитической полимеризации. Так, было показано, что описанная выше сложная зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора, имеющая вид кривой с насыщением, связана с наличием кинетического обрыва (реакция 3), а сложный вид кинетических кривых в координатах  $x-\varphi$  обусловлен характером обрыва [см. реакцию 3 (а, б, в)]. Если для ступенчатого механизма характерна прямая пропорциональность между глубиной полимеризации ( $x$ ) и  $\varphi$ , т. е.  $(x) = f(\varphi)$ , то при координационном механизме, как правило, при большой глубине превращения кинетические кривые «загибаются» вправо при наличии обрыва, в соответствии со схемами 3, а, 3 б и влево — при обрыве по схеме 3, в. Поскольку рост полимерной цепи чередуется с «покоем» (кинетический обрыв) то такой механизм должен приводить, в отличие от ступенчатого, к получению полимеров с достаточно узким молекулярно-весовым распределением, приближающимся к гауссовскому распределению с пологим спадом в области больших молекулярных весов. На примере полимеризации  $\alpha$ -метилстиrola при действии нафтил-натрия в тетрагидрофуране при  $-78^\circ$ <sup>50</sup>, было показано, что экспериментальные данные по кинетике ( $x=F(t, \varphi)$ , средне-числовому молекулярному весу  $[M=F(n_0)]$  и молекулярно-весовому распределению хорошо совпадают с расчетными, полученными из предположения, что полимеризация проходит последовательно по координационно-кatalитическому и координационно-ступенчатому механизмам. Предполагается<sup>83</sup>, что наблюдаемое Шварцем с сотр.<sup>77, 78</sup>, снижение констант скорости полимеризации с повышением концентрации катализатора не связано с тем, что центрами полимеризации являются как свободные ионы, так и ионные пары, а обусловлено кинетическим обрывом растущей цепи, усиливающимся в присутствии  $[(C_6H_5)_4B]Na$ .

В соответствии с координационным механизмом влияние электронодонорных добавок (тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, амины) на скорость полимеризации, структуру полимера, а также состав сополимеров<sup>14, 50, 81-84</sup> связывается не с диссоциацией литийорганических соединений, а со способностью этих добавок образовывать достаточно устойчивые комплексы с металлоорганическими соединениями, например:

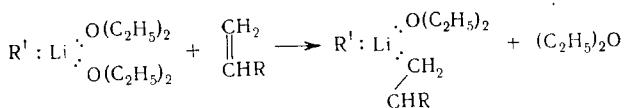
\* В описанных выше опытах Циглера, Медведева и Мортонса (см. стр. 277) наблюдаемая регенерация катализатора после завершения полимеризации с позиций данной гипотезы объясняется протеканием реакции по координационно-кatalитическому механизму.



Эфиры и амины являются более сильными основаниями, чем любой непредельный углеводород, способный к полимеризации. Поэтому в присутствии таких оснований предполагается образование промежуточных комплексов лития (или натрия) с высшим координационным числом<sup>82, 84, 85</sup>:

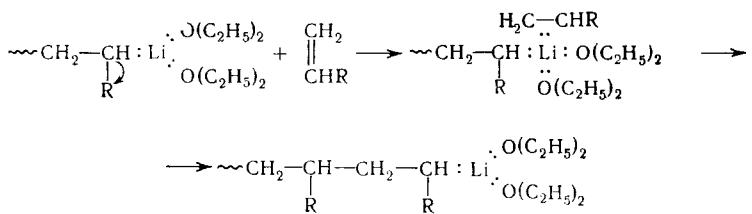


Не исключена также возможность образования смешанных комплексов за счет вытеснения молекулы эфира мономером:



В таких соединениях связь R'-Li сильнее поляризована, чем в комплексных углеводородных соединениях, и группа R' более реакционноспособна. Последнее обуславливает малую устойчивость соединения в целом, а поэтому и более высокую скорость внутрикомплексной изомеризации.

Все эти обстоятельства, по мнению авторов обзора, являются решающими для ускорения полимеризации в соответствии со схемой:



Представления о протекании элементарных реакций, в частности реакции роста цепи, через относительно стабильные промежуточные комплексные соединения хорошо объясняют наблюдаемое изменение активности двух мономеров при переходе от раздельной к совместной полимеризации<sup>82, 86-90</sup>. Например, стирол, более активный чем дивинил при раздельной полимеризации, становится малоактивным при совместной полимеризации этих мономеров<sup>87</sup>. Это объясняется тем, что дивинил образует относительно более стабильные промежуточные комплексы, чем стирол, а состав этих комплексов определяет и состав сополимера. Реакция же изомеризации промежуточного комплекса в активный центр влияет только на общую скорость, а не на состав сополимера. При сополимеризации в углеводородной среде дивинил в 400 раз активнее стирола. В сильно сольватирующей среде, например в тетрагидрофуране, способность к образованию комплекса у дивинила уменьшается, и его активность относительно стирола снижается<sup>84</sup>.

Из вышеизложенного следует, что в области каталитической «анионной» полимеризации виниловых и дисловых мономеров в присутствии ме-

тalloорганических соединений до последнего времени существуют в основном две гипотезы о природе активных центров. Одна рассматривает активные центры как ионные пары, способные в пределе диссоциировать на ионы, и предусматривает протекание процесса по ступенчатому механизму, т. е. через две элементарные реакции. Вторая рассматривает процесс полимеризации как координационный, протекающий через промежуточные комплексные соединения молекул мономеров с исходными металлоорганическими соединениями. При этом процессе полимеризации слагается не менее чем из трех элементарных реакций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, K. Bähr, Ber., **61**, 253 (1928).
2. K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthau, A. Wenz, Ann., **511**, 64 (1934).
3. K. Ziegler, K. Bähr, Ann. **567**, 43 (1950).
4. D. I. Worsfold, S. Bywater, J. Chem. Soc., **1960**, 5233.
5. Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 1258 (1959).
6. M. Szwarc, Nature, **178**, 1168 (1956).
7. W. Schlenk, Ber., **47**, 476 (1914).
8. K. Ziegler, H. Kleiner, Derschf, H. Wollthau, Ann., **473**, 57 (1929).
9. K. Ziegler, Ann., **511**, 52 (1934).
10. О. Д. Мамонтова, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **14**, 36 (1940).
11. А. А. Morton, E. E. Magat, A. Lestinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 950 (1947).
12. А. А. Morton, Ind. Eng. Chem., **42**, 1488 (1950).
13. А. А. Morton, G. Nelidow, E. Schoenberg, Proc. Rubber Technol. Conf., London, 1954, 108.
14. А. А. Коротков, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1957, доклад 66; Angew. Chem., **70**, 85 (1959).
15. А. А. Коротков, Н. Н. Мотовилова, Тезисы докладов IX конфер. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН ССР, М., 1956, С, 48.
16. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkowitch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
17. H. Brody, H. Ladavre, R. Milkowitch, M. Szwarc, J. Polymer. Sci., **25**, 221 (1957).
18. M. Szwarc, Makromol. chem., **35**, 132 (1960).
19. N. D. Scott, Ind. Eng. Chem., **32**, 312 (1940).
20. D. E. Payl, D. Lipkin, S. J. Weisman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
21. A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci., **38**, 205 (1959).
22. K. F. O'Driscoli, A. V. Tobolsky, Там же, **31**, 115 (1950).
23. K. F. O'Driscoli, A. V. Tobolsky, Там же, **37**, 363 (1959).
24. K. F. O'Driscoli, A. V. Tobolsky, Там же, **31**, 123 (1958).
25. A. V. Tobolsky, K. F. O'Driscoli, Там же, **28**, 425 (1958).
26. A. V. Tobolsky, Там же, **A1**, 15 (1963).
27. A. A. Korothkov, S. P. Mitzengendler, L. L. Danzig, J. Polymer. Sci., Part B, **4**, 809 (1966).
28. Price, Reactions at carbon-carbon double bonds, N. Y., Acad. Sci., 1946.
29. G. J. Sounderson, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1595 (1949).
30. C. E. Higginson, N. S. Wooding, J. Chem. Soc., **1952**, 760.
31. З. А. Азимов, Кандид. диссерт., Ин-т высокомол. соед., АН ССР, Ленинград, 1965.
32. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, ДАН, **136**, 882 (1961).
33. А. И. Якубчик, А. А. Васильев, В. М. Жабина, ЖФХ, **17**, 107 (1944).
34. А. Рембау, E. Elles, R. C. Mogrow, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci., **61**, 155 (1962).
35. D. Brown, M. Hegner, U. Johnsen, W. Kegel, Makromol. Chem., **51**, 15 (1962).
36. K. F. O'Driscoli, R. Boudga, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci., **31**, 115 (1958).
37. Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 442 (1959).
38. D. I. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1957 (1959).
39. Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 1238, (1959).
40. Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **128**, 1233 (1959).
41. С. П. Миценгендлер, Н. Н. Иванов, А. А. Коротко, Высокомол. соед., **3**, 319 (1961).

42. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **149**, 1067 (1963).
43. F. Welch, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1345 (1959).
44. S. Bywater, Pure and appl. chem., **4**, 319 (1962).
45. E. C. H. Bowen, A. Lendwith, Quart. Revs., **16**, 361 (1962).
46. G. E. Mulaney, C. G. Overberger, A. M. Schiller, Fortschr Hochpolym. Forch., **3**, Heft 1, 106.
47. M. Szwarc, Polymer, **5**, 1 (1964).
48. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомол. соед., **I**, 46 (1959).
49. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Мосевицкий, И. Я. Поддубный, Ж. техн. физики, **28**, 114 (1958).
50. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомол. соед., **3**, 1952 (1966).
51. А. Н. Радионов, В. Н. Васильева, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, **125**, 562 (1959).
52. H. T. Regers, F. Z. Broun, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1859 (1957).
53. L. Beich, S. S. Stivola, Makromol. Chem., **53**, 173 (1962).
54. C. Lundborg, H. Sinn, Там же, **41**, 242 (1960).
55. H. Sinn, C. Lundborg, Там же, **47**, 86 (1961).
56. H. Sinn, G. Minoe, С. г., **251**, 2020 (1960).
57. M. Morton, E. E. Bostick, R. Livingi, Rubber a. Plast Age, **42**, 397 (1961).
58. A. R. Gantmacher, S. S. Medvedev, J. Polymer Sci., **58**, Р-2, 1186 (1962).
59. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмачер, С. С. Медведев, ДАН, **146**, 368, (1962).
60. D. Broun, W. Betz, W. Kegn, Makromol. Chem., **42**, 89 (1960).
61. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci., **35**, 259 (1959).
62. B. Francois, V. Sinn, J. Parrot, Там же, С-1, 375 (1964).
63. R. C. P. Cubbon, D. Margerison, Proc. Roy. Soc., **A268**, 260 (1962).
64. D. Y. Warsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **38**, 1891 (1960).
65. А. Н. Радионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, АН СССР, ОХН, **1958**, 120.
66. G. Natta, H. Farina, M. Donat, H. Poralde, Chem. e. Ind., **42**, 1363 (1960).
67. Ю. А. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмачер, С. С. Медведев, ДАН, **139**, 899 (1961).
68. M. Morton, L. I. Fetters, E. Bostich, J. Polymer. Sci., **C1**, 311 (1963).
69. D. I. Worsfold, S. Bywater, J. Chem. Soc. (z), **1960**, 5234.
70. F. I. Welsch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6000 (1960).
71. D. I. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **40**, 1564 (1962).
72. C. Glaemton, Y. Smid, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1253 (1961).
73. C. Glaemton, Y. Smid, M. Szwarc, Там же, **84**, 2508 (1962).
74. H. Hostolka, R. V. Figini, C. Schulz, Makromol. Chem., **71**, 198 (1964).
75. D. H. Bhattacharyya, C. L. Lee, I. Smid, H. Szwarc, Polymer, **5**, 54 (1964).
76. D. I. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **36**, 1141 (1958).
77. H. Sostulka, G. V. Schulz, J. Phys. Chem., **45**, 286 (1965).
78. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, I. Smid, M. Szwarc, Там же, **69**, 612 (1965).
79. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Междун. симп. по макромолекулярной химии, М., 1960, секция II, стр. 208.
80. Korotkov A. A., S. P. Mitsengendler, V. N. Krasulin, J. Polymer. Sci., **53**, 217 (1961).
81. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомол. соед., **8**, 332 (1966).
82. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Там же, **2**, 1482 (1960).
83. А. А. Коротков, А. F. Podolski, J. Polymer Sci., **B3**, 901 (1965).
84. С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Л. Л. Данциг, А. А. Коротков, Высокомол. соед., **5**, 212, 1963.
85. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев Там же, **2**, 1811 (1960).
86. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН, **119**, 982 (1958).
87. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомол. соед., **2**, 365 (1960).
88. I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569 (1961).
89. K. F. O'Driscoll, I. Kuntz, Там же, **61**, 19 (1962).
90. Ю. А. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмачер, С. С. Медведев, см. <sup>79</sup>, стр. 184.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР,  
Ленинград