

УДК 547.15 : 577.914.1

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА, I. ИНИЦИИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ КАТИОН-РАДИКАЛЫ МОНОМЕРА *

Н. Дж. Гейлорд

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1067
II. Инициирование с образованием катион-радикалов мономеров	1070
1. Перенос к органическим электронным акцепторам	1070
а. Азотсодержащие мономеры	1070
б. Кислородсодержащие мономеры	1077
2. Перенос к солям металлов	1079
а. Система мономер — окисляющая соль металла	1079
б. Система координационно связанный мономер — соль металла	1082
в. Многокомпонентные системы солей металлов	1088
3. Перенос к другим неорганическим акцепторам	1090
а. Галогены и окислы азота	1090
б. Двуокись серы	1091
4. Перенос к катионам	1092
5. Перенос к катион-радикалам	1096
6. Перенос к катионам солей	1099
7. Перенос к радикалам	1100
8. Инициирование молекулярными диполями	1100
9. Инициирование облучением	1101
а. Облучение мономера	1101
б. Облучение комплекса с переносом заряда мономер — катализатор	1104

I. ВВЕДЕНИЕ

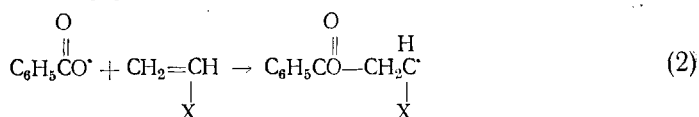
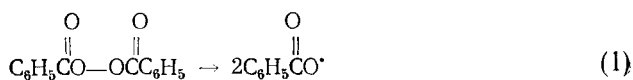
Обычно принятый механизм винильной полимеризации состоит из реакции роста цепи с тремя различными стадиями: инициирование, развитие, обрыв. Стадия развития включает в себя последовательное присоединение мономерных молекул к активному участку на конце растущей полимерной цепи, причем активное положение затем переносится к новой конечной молекуле. Активность обусловлена радикальным, катионным или анионным центрами и в некоторых случаях каждая стадия развития цепи может включать в себя координацию входящих молекул мономера с активным концом полимерной цепи.

Независимо от природы иницирующей молекулы реакции полимеризации условно классифицируются на основании природы конца развивающейся цепи, т. е. свободнорадикальная полимеризация, анионная полимеризация, катионная полимеризация, координационная анионная полимеризация.

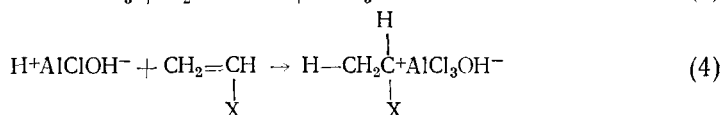
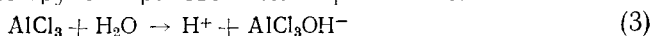
Иницирующий агент может быть той же самой природы, но не обязательно той же структуры, что растущий конец цепи. Так термическое разложение перекиси ацила, азонитрила или тетраалкилсвинца приводит к образованию свободного радикала, способного присоединяться к

* Перев. с англ. Л. Н. Сосновской. *Macromol. Rev.*, vo. 4, part D, *J. Polymer, Sci.*, 1970, стр. 183—244.

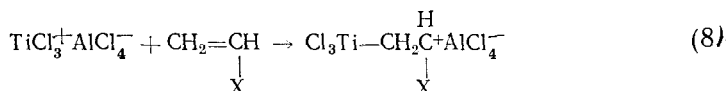
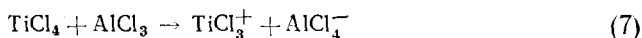
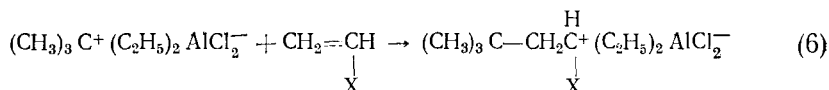
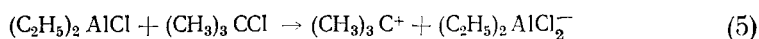
мономеру, т. е. иницирующий радикал включается в цепь, в результате чего образуется свободный радикал из мономера, который продолжает цепь дальнейшим присоединением молекул мономера:



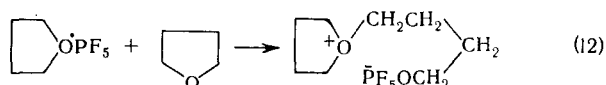
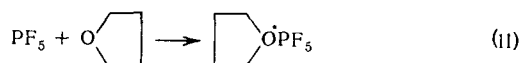
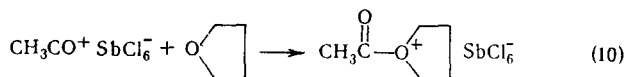
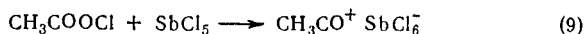
Наоборот, иницирующий агент катионной полимеризации возникает скорее из сокатализатора, чем из катализатора. Так вода, образующаяся из сокатализатора, реагирует с кислотой Льюиса, давая протон, который присоединяется к мономеру с образованием карбоний-иона:



Иницирующий агент может быть также карбониевым ионом или положительно заряженным ионом галогенида металла:

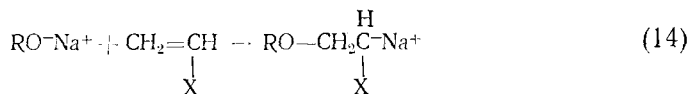
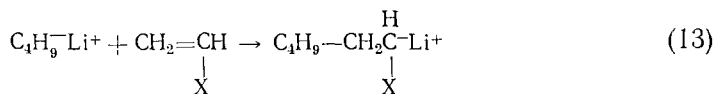


Катионная полимеризация циклического эфира протекает через образование оксониевого иона, возникающего в результате взаимодействия галогенида металла с сокатализатором или мономерным циклическим эфиром:



Обычно анионная полимеризация заключается в образовании отрицательно заряженного реагента из мономера присоединением последнего

к отрицательно заряженному катализатору, например карбаниону из литийорганического соединения или аниону алкоголята из алкоголята металла:



В каждом из вышеприведенных механизмов полимеризации стадия инициирования включает в себя двухэлектронный перенос, который превращает молекулы мономера в активный агент, в то время как рост цепи включает в себя присоединение других молекул мономера и последующий перенос того же активного центра к вновь присоединенным молекулам мономера.

В последние годы появились сообщения о многочисленных примерах нового типа полимеризации, а именно инициировании с помощью одноэлектронного переноса между молекулой мономера и соответствующим «катализатором». Когда происходит перенос электрона от мономера к катализатору, мономер превращается в катион-радикал (КР), в то время как перенос электронов к мономеру превращает его в анион-радикал (АР).

Этот способ полимеризации часто рассматривают как полимеризацию путем переноса заряда, путем переноса электрона или ион-радикальную полимеризацию. Однако все эти термины ошибочны, так же как отнесение реакции полимеризации к какому-либо типу по стадии инициирования, т. е. превращение мономера в ион-радикал за счет электронного переноса является иницирующей стадией и полученный в результате ион-радикал мономера может инициировать полимеризацию скорее по ионному или радикальному механизму, чем превращением других молекул мономера в ион-радикалы. Лучше всего эти реакции описываются как реакции полимеризации, инициируемые одноэлектронным переносом или переносом заряда.

В этом обзоре проведена классификация реакций одноэлектронного переноса, ответственных за инициирование полимеризации. По определению, стадия инициирования есть первая стадия, включающая в себя молекулу мономера. Классификация, следовательно, основана на природе субстрата, который превращает молекулу мономера в мономерный ион-радикал.

В некоторых случаях, реакции с одноэлектронным переносом происходят спонтанно при взаимодействии донора или акцептора электронов. Продукт такого взаимодействия может инициировать полимеризацию без какой-либо внешней активации либо энергии или может требовать тепловой или другой энергии для инициирования. Однако использование внешней энергии является второстепенным по отношению к образованию ион-радикала из мономера, иницирующего полимеризацию, и следовательно, этот тип активации не представляет собой фактор, который учитывается при классификации. Аналогичный критерий используется, когда облучение или другой источник энергии необходимы для образования исходного вещества, которое принимает участие в реакции электронного переноса с мономером.

Отличная классификация используется, однако, когда донором или акцептором электронов является внешняя энергия в виде радиации или электрохимической энергии, служащая для превращения мономера в

ионрадикал мономера, инициирующий полимеризацию. Аналогично, использование фотоактивации для полимеризации, инициируемой путем одноэлектронного переноса, которая обычно не идет в темноте или при действии тепловой энергии, также требует другой классификации.

Цель данного обзора состоит в том, чтобы показать в какой степени реакции одноэлектронного переноса принимают участие в реакции полимеризации. Хотя ряд примеров реакций такого типа представлен, где это возможно, и указаны их отличия, не было сделано попытки включить все примеры данной реакции, или описать любую из них подробно. Однако в тех случаях, где предполагается альтернативный механизм, рассматриваются все возможные механизмы.

Настоящий обзор ограничивается реакциями полимеризации, в которых перенос электронов осуществляется от мономера к подходящей электронакцепторной молекуле, т. е. инициирование через КР мономера. Обзоры реакций полимеризации, инициируемых через АР мономера, с помощью комплексов с переносом заряда (КПЗ), в которых мономер не является компонентом комплексов и реакция сополимеризации, включающие одноэлектронный перенос, готовятся к опубликованию.

II. ИНИЦИИРОВАНИЕ ЗА СЧЕТ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ МОНОМЕРА

Перенос электрона от нуклеофильного или электронодонорного мономера к акцептору электронов превращает мономер в КР:



Способность мономера к отдаче электрона определяется наличием нуклеофильных заместителей или гетероатомов, содержащих неподеленные пары электронов, например атомов азота или кислорода.

Акцепторами электронов, которые принимают участие в реакции переноса заряда, являются органические молекулы, содержащие электрофильные заместители; неорганические молекулы, содержащие галогены и соли металлов в их наивысшем валентном состоянии, ионы карбония, радикалы и КР. Полимеризация, инициируемая КР, может распространяться при помощи катионов, радикалов, дикатионов, т. е. идти по катионному или радикальному механизмам.

1. Перенос к органическим электронным акцепторам

а. Азотсодержащие мономеры

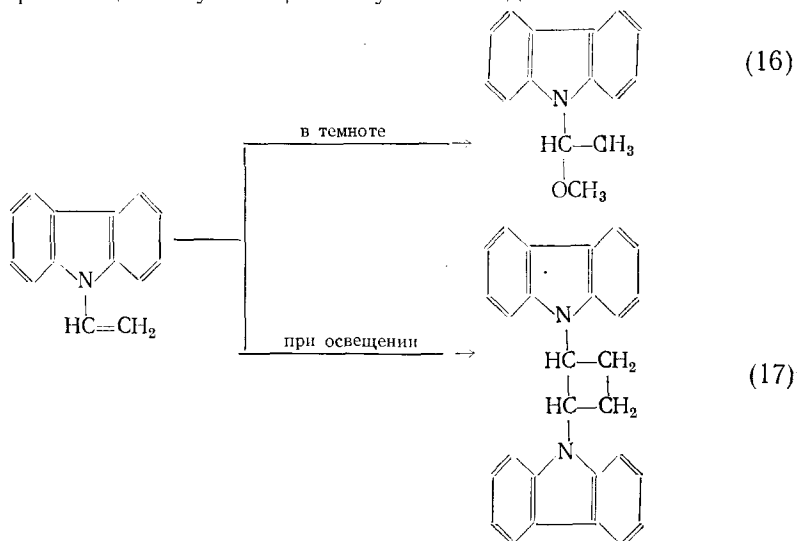
Полимеризация N-винилкарбазола (N-ВК) инициируется многочисленными органическими акцепторами электронов, в том числе:

o-Хлоранил¹
p-Хлоранил¹⁻⁶
p-Броманил¹
p-Иоданил¹
p-Бензохинон¹
Тетрацианэтилен²⁻⁴
Нитробензол⁸
1,3,5-Тринитробензол^{2,3}
1-Хлор-2,4-динитробензол^{2,3}
Тетранитрометан^{2,3,6}
2,4-Динитрорезорцин^{2,3}
Пикриновая кислота^{2,3}
Стифниновая кислота^{2,3}

2,3-Дихлор-5,6-Дицианобензохинон¹
1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон¹
Пиромелитовый диангидрид¹
Трихлорацетонитрил¹
Трихлорэтилен^{2,3,7}
7,7,8,8-Тетрацианхинондиметан¹
Тетрахлорэтилен^{2,3}
Малениновый ангидрид^{2,3}
Циклопентадиен^{2,4}
Акрилонитрил^{3,7}
Метилметакрилат^{3,7}
Этилцианацетат^{2,3}

Сильные акцепторы инициируют полимеризацию при комнатной температуре; образуются окрашенные комплексы. Слабые акцепторы инициируют полимеризацию при 60—80°, окраска комплекса слабая или отсутствует. Полимеризация нечувствительна к кислороду², но ингибируется или замедляется органическими основаниями, например анилином, *N,N*-диметиланилином и триметиламином, *N*-метилхинолинийхлоридом и хлоридом лития в ацетонитриле¹. Хотя полимеризация инициируется электронными акцепторами в блоке или в растворителях, таких, как бензол, толуол, нитробензол, метилхлорид, ацетонитрил, хлороформ, тиофен, стирол, она не идет в тетрагидрофуране (ТГФ), *N,N*-диметилформамиде, метаноле, ацетоне или воде¹. Действие воды зависит от ее концентрации и от концентрации инициатора.

В присутствии *p*-хлоранила или тетранитрометана в метаноле *N*-винилкарбазол превращается в 9-(1'-метоксиэтил) карбазол в темноте и 1,2-*транс*-дикарбазилциклобутан при облучении видимым светом^{3, 7}.



Производное циклобутана также образуется при облучении метанольного раствора *N*-винилкарбазола и акрилонитрила в присутствии *p*-хлоранила. С акрилонитрилом или метилметакрилатом в качестве акцептора циклический димер не образуется⁷.

Олигомеры *N*-винилкарбазола образуются в растворе ацетонитрила при использовании тетранитрометана (ТНМ) как инициатора, а метанола, воды и фенилацетата в качестве агентов переноса цепи⁶.

Механизм полимеризации является предметом значительных разногласий. Неудачные попытки введения стирола в сополимер с винилкарбазолом или инициирования гомополимеризации стирола противоречат общепринятой схеме радикального роста цепи; это подтверждает также инертность антрацена⁷ и нитробензола. Хотя использование малеинового ангидрида в качестве инициатора дает поли-*N*-винилкарбазол, не содержащий карбоксильных групп³, акрилонитрил образует растворимый в бензоле гомополимер винилкарбазола, наряду с небольшим количеством сополимера, нерастворимого в бензоле³. Иницирование метилметакрилатом дает, в основном, чистый поли-*N*-винилкарбазол и сополимер с очень высоким молекулярным весом⁷.

Хотя неудачные попытки введения стирола в сополимер и инертность тиофена говорят против общепринятого катионного роста цепи, ингиби-

рование полимеризации винилкарбазола в присутствии электронных акцепторов органическими основаниями, диметилформамидом (ДМФ) метанолом и ТГФ указывает на катионный механизм.

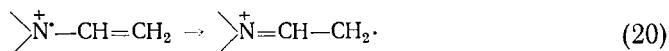
Сообщалось⁹, что винилкарбазол почти не полимеризуется в темноте или при температуре ниже комнатной в присутствии чистого хлоранила в бензоле. 3, 5, 6-Трихлор-2-окси-1,4-бензохинон, выделенный и идентифицированный как вязкая кислая примесь в *p*-хлораниле, очищенном обычными методами, является эффективным инициатором катионной полимеризации винилкарбазола¹⁰. Итак, полимеризация с переносом заряда, инициируемая хлоранилом, является, главным образом, катионной и инициируется примесями. Однако чистый хлоранил инициирует полимеризацию винилкарбазола при действии света⁹.

Скотт и сотр.¹ предположили, что инициирование полимеризации N-винилкарбазола (N-ВК) органическими акцепторами электронов включает одноэлектронный перенос от мономера к акцептору, с образованием КПЗ, который диссоциирует, образуя КР мономера типа Вюстера. Хотя никакие подробности не были приведены, считается, что агент, развивающий цепь, имеет ту же самую природу, т. е. без разделения катионной и радикальной функций:

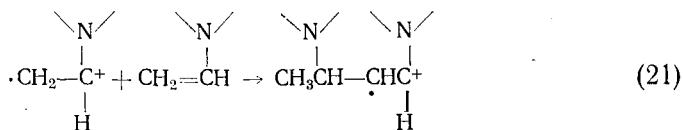


(M — мономер, A — акцептор)

Положительный заряд в катионе Вюстера, по-видимому, локализован на атоме азота и хотя активность катиона понижается из-за кватернизации атома азота, возникающей вследствие разделения ионной и радикальной функций: одновременное присутствие некоторых АР позволяет КР Вюстера инициировать полимеризацию:



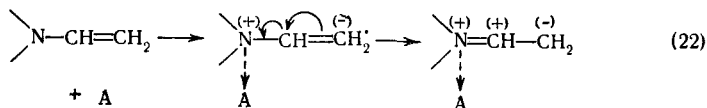
Пак и Плещ⁶ предположили, что единственный способ представить катион-радикальное развитие цепи, предложенное Скоттом и сотр.¹, включает 1,3-водородный сдвиг:



Однако, основываясь на собственных результатах по изучению передачи цепи, они считают, что это маловероятно.

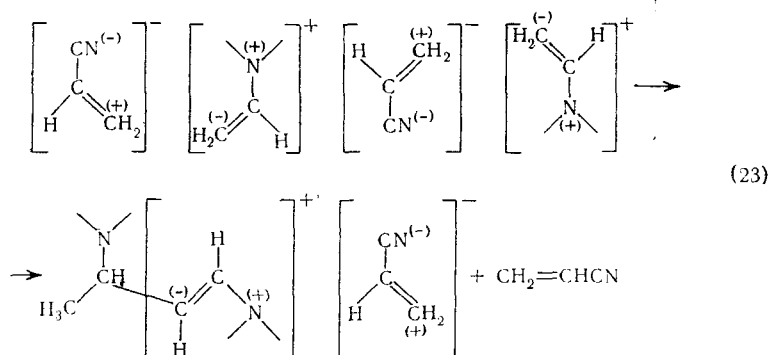
Номори и сотр.⁴ изучили скорость полимеризации N-ВК в присутствии хлоранила в растворе ацетонитрила и пришли к выводу, что КР Вюстера вносит малый вклад в инициирование и что эффективным инициатором является КПЗ.

Эллинджер^{2,3} предположил, что частичный перенос одного электрона от атома азота в N-винилкарбазоле к акцептору усиливает мезомерную поляризацию N-винильной группы:

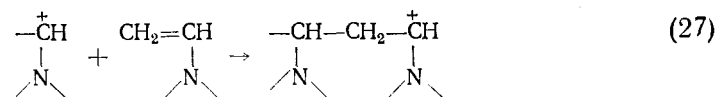
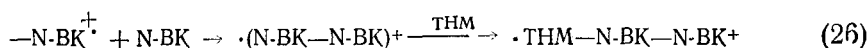
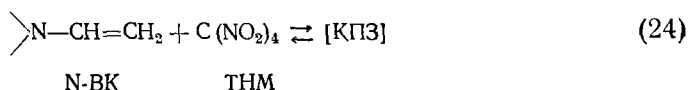


Увеличения активации вследствие возрастания поляризации молекулы мономера недостаточно, чтобы инициировать полимеризацию, если только обе молекулы мономера, участвующие в инициировании, не активированы при взаимодействии с молекулой акцептора. При развитии цепи входящая молекула мономера также активируется, как и растущая полимерная цепь^{3, 11}.

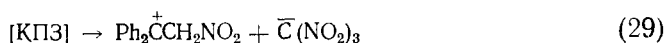
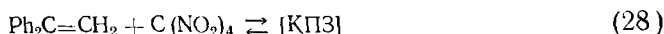
1,3-Водородный сдвиг постулируется³ как в случае инициирования, так и роста цепи, причем последнее включает перенос инициатора от концевой двойной связи к двойной связи вступающей молекулы. Упрощенная схема реакции, включающая частичный перенос заряда, описана для инициирования акрилонитрилом (23).



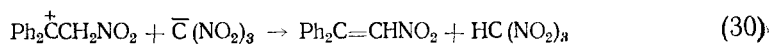
Пак и Плещ предположили⁶, что при полимеризации N-ВК инициированной тетранитрометаном в нитробензоле, КПЗ, который быстро образуется, медленно диссоциирует на КР мономера и АР инициатора. Радикальная функция КР мономера подавляется из-за реакции с избытком инициатора, который захватывает радикал, а остающийся катион вызывает нормальное катионное развитие цепи:



Шварц и сотр.¹² недавно исследовали присоединение тетранитрометана (ТНМ) к 1,1-дифенилэтилену в нитробензоле. Поскольку полимеризация этого олефина стерически затруднена, он является удобной моделью для изучения процессов инициирования. В реакции образуется комплекс с переносом заряда, который диссоциирует на ион карбония и карбаннон:



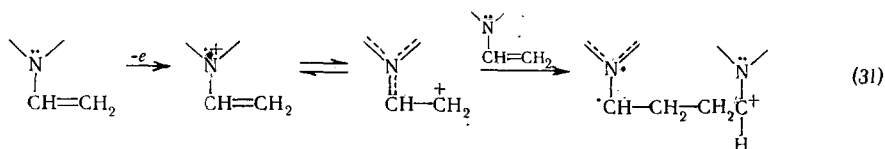
Протон из иона карбония переходит к карбаниону, давая нитроолефин.



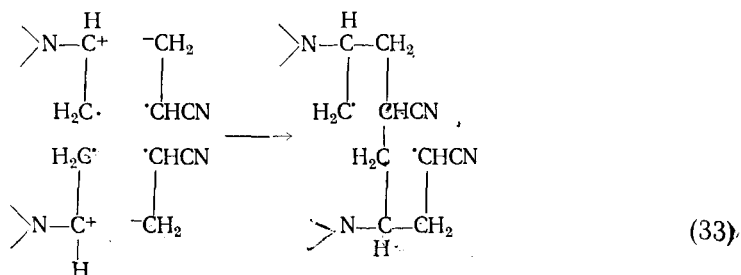
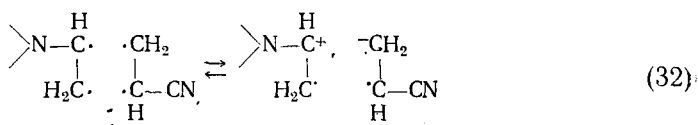
Взаимодействие ТНМ с α -метилстиролом аналогично дает нитроолефин, что указывает на общую природу реакций $\text{C}(\text{N}_2\text{O})_4$ с олефинами, приводящих к образованию иона карбония¹². Другое доказательство образования ионов карбония получено при полимеризации оксетана, которая происходит при добавлении 1,1-дифенилэтилена к смеси циклического эфира и тетранитрометана в нитробензоле. В отсутствие олефина или когда бифенил, антрацен или бензофенон добавляют вместо олефина, полимеризация не идет.

Образование иона карбония при диссоциации КПЗ, в котором ТНМ является акцептором, предположили Плез⁶ и Шварц¹², причем первый считает, что КР мономера является предшественником, а Шварц предполагает диссоциативный захват акцептором.

На основании спектра ЭПР комплексов с переносом заряда N-винилкарбазола и газообразных акцепторов, таких как галогены и двуокись серы, Тсуи и сотр.¹³ предположили, что КР мономера продолжает цепь по катионному механизму, причем радикал делокализуется в пределах карбазольного кольца.

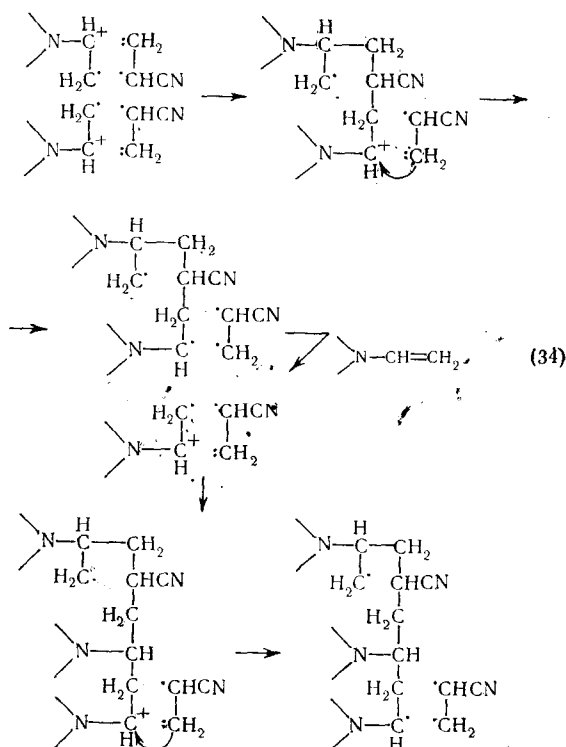


Гейлорд и Такахаси¹⁵ предположили, что взаимодействие между мономером — донором электронов и мономером — акцептором приводит к реакции одноэлектронного переноса, в результате чего образуется комплекс, который подвергается гомополимеризации, т. е. комплекс является частицей, присоединяющейся к концу растущей цепи. Применение этого понятия к полимеризации N-ВК, инициируемой акрилонитрилом или метилметакрилатом, может объяснить образование как гомополимера, так и сополимера (ур. 32, 33).



Последовательность в уравнениях (32) и (33) означает, что получение чередующегося сополимера происходит в результате образования межмолекулярного ионного соединения и внутримолекулярного радикального сдвигания. Тот же результат может быть достигнут путем образования межмолекулярного радикального соединения и последующего внутримолекулярного ионного сдвигания.

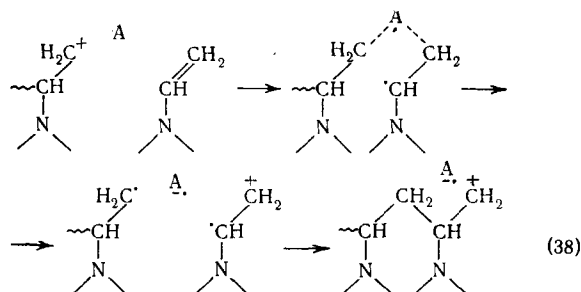
Гомополимеризация или, по крайней мере, образование поли (N-ВК), содержащего небольшие количества акцептора электронов, должна быть результатом одноэлектронного переноса от комплексного акцептора и регенерации свободного акцептора, за которым следует внутримолекулярное сдвигание радикалов. Акцептор электронов может затем снова образовывать комплекс с мономером-донором электронов (ур. 34):



Образование сополимеров, содержащих более одной молекулы акцептора на цепь, протекает скорее путем присоединения комплекса к концу цепи, чем путем присоединения донорного компонента. Этот механизм пригоден и для других органических электронных акцепторов, включая и непolyмеризующиеся соединения, такие как хлоранил, ТНМ и др. Акцептор необходим только в каталитическом количестве и участвует в чередующемся комплексовании и регенерации, не внедряясь в растущую цепь.

Первоначальная реакция «сдвигания» протекает скорее с радикальной функцией мономера, чем акцептора, и продукт свободен от остатков акцептора. Образование циклобутана также согласуется с этими представлениями:

последовательность стадий, приведенных в уравнении (36) все еще применима:



В отличие от N-винилкарбазола, другие N-винильные мономеры менее чувствительны к полимеризации с органическими электронными акцепторами.

Полимеризация N-винилиндола в ацетонитриле инициируется при 40° 2,3-дихлор-5,6-дициан-*p*-бензохиноном, 2,5-дихлор-*p*-бензохиноном и *p*-хлоранилом. Хотя окраска и образуется при добавлении тетрацианэтилена, полимеризация не идет. Малеиновый ангидрид и 7,7, 8,8-тетрациан-*p*-хинондиметан также не в состоянии инициировать полимеризацию N-винилиндола⁵.

Электронные акцепторы, такие как 2,5-дихлорбензохинон, *p*-бензохинон, хлоранил и тетрацианэтилен не инициируют полимеризацию N-винилпиррола. 2,3-Дихлор-5,6-дициан-*p*-бензохинон дает следы полимера⁵. N-Винилпиролон и N-винилфталимид полимеризуются хинонами¹.

О том, что взаимодействие 4-винилпиридина с *p*-хлоранилином дает поли(4-винилпиридин) в комплексе с *p*-хлоранилом сказано в работе¹. Продукт, который считают 1 : 3 комплексом 4-винилпиридина и *p*-хлоранила, выделен из раствора в ацетонитриле⁵.

6. Кислородсодержащие мономеры

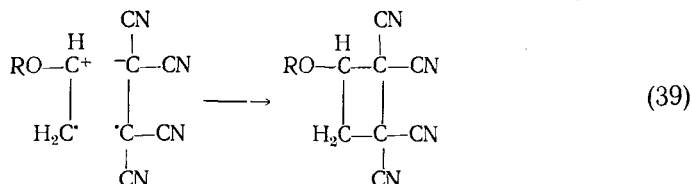
Полимеризация алкилвиниловых эфиров инициируется рядом органических электронных акцепторов. Однако в некоторых случаях получается скорее аддукт, чем полимер.

Взаимодействие изобутилвинилового эфира и винилиденцианида при 30° в блоке, или в углеводородном и хлорированном растворителях, дает фракцию, содержащую менее 3 мол. % винилиденцианида, и фракцию, содержащую 69,5 мол. % винилиденцианида¹⁸. В присутствии триэтанол-амина получается полимер винилиденцианида высокого молекулярного веса, тогда как в присутствии фосфорного ангидрида единственным продуктом является высокополимер винилового эфира.

Было высказано предположение, что виниловый эфир действует как основание и инициирует полимеризацию винилиденцианида, в то время как последний действует как кислота и инициирует полимеризацию винилового эфира. Более вероятное объяснение предусматривает КПЗ, который гомополимеризуется, причем образуются две фракции, полученные путем присоединения комплекса к концу цепи *самого по себе* и с регенерацией молекулы акцептора, подобно последовательности, показанной в уравнениях (33) и (34). Это будет обсуждаться в дальнейшем в главе о сополимеризации.

Хотя малеиновый ангидрид является эффективным инициатором в полимеризации N-ВК, он не активен в реакции с изобутилвиниловым эфиром¹⁹.

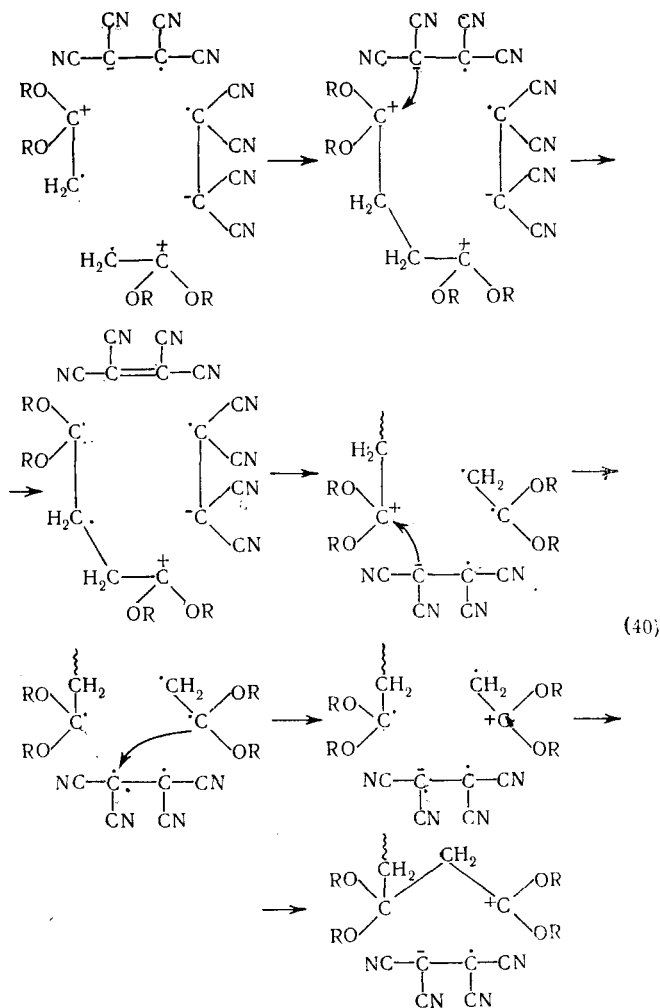
При температурах от -78 до 0° алкилвиниловые эфиры реагируют с тетрацианэтиленом в ТГФ, давая скорее циклический аддукт 1,1, 2,2-тетрациан-3-алкоксициклобутан, чем полиалкилвиниловый эфир^{20, 21}.



Метилвиниловый эфир и трицианэтилен аналогично дают 1-метокси-2,2, 3-трицианциклобутан.

Ацеталь кетена, 1,1-диэтоксиэтилен, образует полимер с молекулярным весом 3000—4000 в присутствии тетрацианэтилена или 7,7, 8,8-тетрацианхинондиметана, ни *p*-хлоранил, ни пиромелитовый ангидрид не действуют как инициаторы²¹.

Аналогично предполагаемому механизму полимеризации N-БК, полимеризация ацетала кетена протекает по схеме (40)



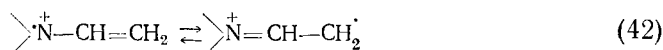
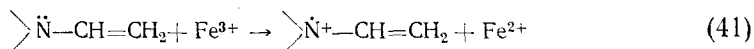
2. Перенос к солям металлов

а. Система мономер — окисляющая соль металла

Одноэлектронный перенос от мономера — донора электронов к окисляющей соли металла приводит к образованию КР мономера и к последующей полимеризации.

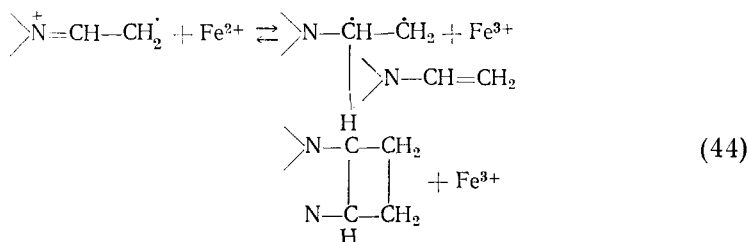
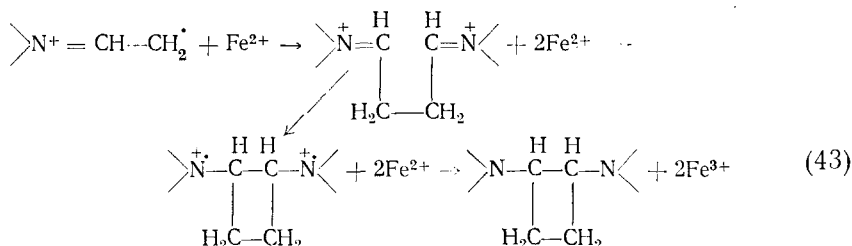
Полимеризация N-ВК инициируется солями железа, меди и церия в апротонных растворителях, таких, как диоксан, бензол, дихлорэтилен, ТГФ, ацетон, метилэтилкетон, этилацетат. Нитрат железа²², хлорид железа^{23, 24}, церий аммоний нитрат²², нитрат меди^{22, 25}, хлорид меди²⁵ и бромид меди²⁵ активно инициируют полимеризацию в этих растворителях, но не инициируют в воде или спирте.

Первоначально отмечалось²⁵, что N-ВК полимеризуется в метаноле в присутствии нитратов меди, церия и железа в поли (N-винилкарбазол). Предполагают, что инициирующим агентом является радикал, образующийся в реакции окисления-восстановления:



Однако было показано^{27, 28}, что основным продуктом реакции с нитратом железа в метаноле является димер — 1,2-транс-дикарбазилциклобутан, хотя образуется некоторое количество полимера, наряду с димером, когда реакция проводится при интенсивном солнечном освещении²⁷.

Образование димера относят за счет образования мономерного КР. Предполагают, что мономерный КР радикально димеризуется с последующей циклизацией в дикатион циклобутана и восстановлением ионом железа²⁸, как показано в уравнении (43); другая возможность заключается в окислении иона железа КР, при этом образуется мономерный триплет, который реагирует с мономером, давая димер, как показано в уравнении (44):

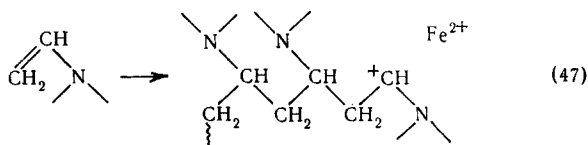
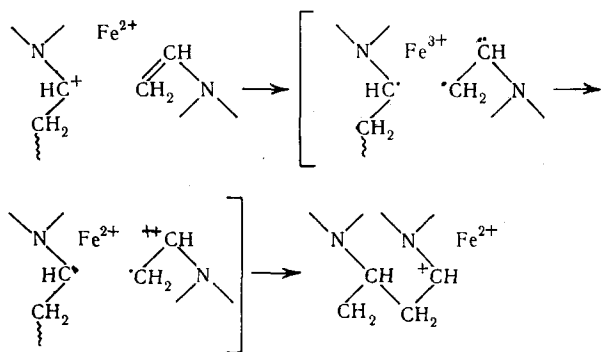
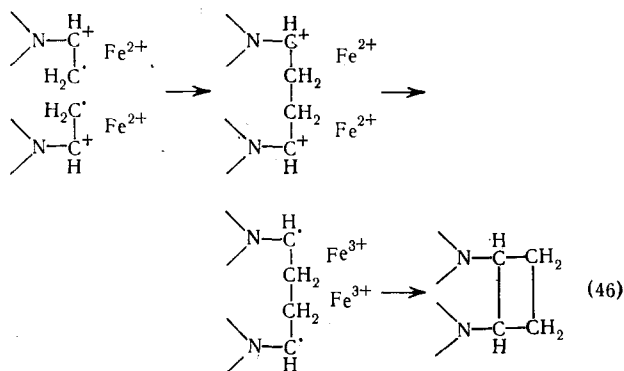
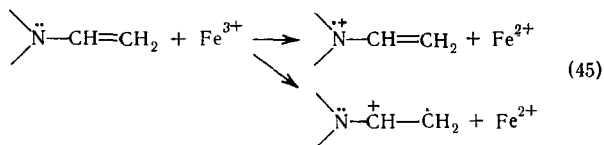


Катионный характер полимеризации N-ВК, инициируемой солями меди, подтверждается легкостью полимеризации в растворителях, кото-

рые благоприятны для катионной полимеризации²⁵, например этиленхлорид и ТГФ, отсутствием полимеризации в воде и спиртах⁴, и получением сополимера, богатого винилкарбазолом, при сополимеризации со стиролом в ТГФ^{22, 25}, ацетоне, диоксане, бензоле и этиленхлориде²² при использовании в качестве катализаторов хлорида меди²⁵, нитрата меди, церий аммоний нитрата и нитрата железа. Интересно отметить, что винилкарбазол не полимеризуется с органическими акцепторами электронов (*p*-хлоранилом и тетрацианхинондиметаном) в ацетоне или ТГФ¹.

Хотя винилкарбазол не полимеризуется в присутствии органических акцепторов электронов при использовании в качестве среды N,N-диметилформамида¹, полимеризация инициируется в этом сильно основном растворителе солями меди²⁵, хлоридом железа²⁴, а сополимеризация со стиролом — хлоридом меди. Добавление нитробензола сильно повышает скорость полимеризации в ДМФ с хлоридом железа в качестве катализатора²⁴.

Очевидность катионного характера реакции в сочетании с синглетом в спектрах ЭПР²² и замедление полимеризации в присутствии кисло-



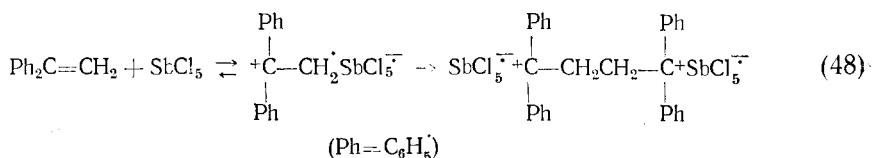
рода²⁵ приводит к предположению, что процесс инициирования включает в себя одноэлектронный перенос между солью металла и мономером и образование КР мономера²².

Хотя выше не предложен никакой подробный механизм стадии катион-радикального инициирования, механизм стадии развития цепи, предлагаемый ранее в случае инициирования посредством органических акцепторов электронов, как показано в уравнениях (35—38), применением к инициированию солями металлов, (см., например: уравнения 45, 46, 47).

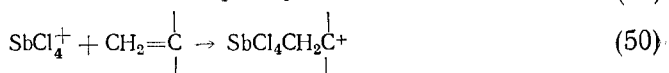
Различие между полимеризацией, инициируемой органическими акцепторами электронов, и полимеризацией, инициируемой солями металлов, состоит во взаимодействии между инициаторами и растворителями, т. е. π-электронная плотность растворителей приводит к конкуренции между мономером и растворителем в отдаче электрона к акцептору. Напротив, взаимодействие между растворителем и солью металла может увеличить электрон-акцепторную способность последнего, например комплекс хлорида железа и нитробензола является лучшим электронным акцептором, чем хлорид железа в электронодонорном растворителе.

Диссоциация промежуточно образующегося соединения может быть ответственна за чувствительность к протонным растворителям, т. е. КР мономера может быть превращен в радикал за счет отрыва протона из растворителя.

Хотя инициирующий агент, указанный в уравнении (46), представлен как дикатион, это не является доказательством бифункциональности, т. е. превращение одного конца цепи в радикальный агент с помощью повторного окисления соли металла может привести к обрыву с помощью последней, которая является ловушкой для радикалов. Однако образование дикатионов при реакции между олефином и электрон-акцепторной солью металла подтверждено реакцией 1,1-дифенилэтилена с пятихлористой сурьмой при —80° в метиленхлориде²⁹. Образование дикарбоний-иона наглядно доказано спектрофотометрически, с помощью ЯМР, так же как идентификацией продуктов, подавляющих реакцию.



Альтернативный путь образования иона карбония заключается в диспропорционировании пятихлористой сурьмы, за которым следует присоединение к олефину²⁹.



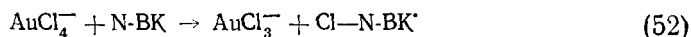
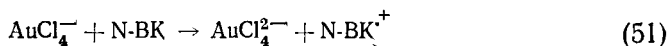
Последний может, однако, действовать скорее как акцептор электронов и превратить молекулу мономера в КР, чем развить обычную ионную полимеризацию, как это обсуждается в последней главе.

Полимеризация N-винилкарбазола инициируется хлорауратом натрия NaAuCl₄·2H₂O в нитробензоле при 30° в темноте^{30, 31}. Добавление воды не влияет на скорость полимеризации, хотя молекулярный вес полимера уменьшается. Кислород и дифенилпикрилгидразил не ингибируют полимеризацию. Однако аммиак ингибирует ее полностью. Такие восстановители как аскорбиновая кислота, ферроцен или металлическая ртуть

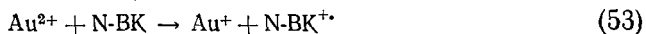
подавляют нормальный короткий индукционный период и ускоряют полимеризацию.

Нитробензол используется, но не является необходимым растворителем для полимеризации, которая также идет в ТГФ. Однако в последнем случае реакция быстро прекращается, так как соль золота достаточно нестабильна в этом растворителе.

Предполагают, что полимеризация протекает по катионному механизму. Реакция мономера и соли золота приводит к восстановлению Au^{3+} в Au^{2+} путем переноса электрона или переноса лиганда.



Восстановители восстанавливают Au^{3+} до активного Au^{2+} быстрее, чем мономер. Одноэлектронный перенос от мономера к Au^{2+} образует КР мономера, который, очевидно, развивает катионный конец цепи, хотя спектр ЭПР указывает на образование ион-радикалов. Радикал, возможно, захватывается нитробензолом



Влияние лиганда, ясно показано на примере неспособности калий-цианаурата $KAu(CN)_4 \cdot 2H_2O$ инициировать полимеризацию. Более высокое окисленное состояние золота, очевидно, стабильнее в цианидном комплексе, чем хлоридном³⁰.

Медленная полимеризация винилкарбазола в присутствии $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ в нитробензоле значительно ускоряется при действии видимого или УФ-света³¹. Присутствие мономера не является необходимым для получения активных инициирующих агентов. Облучение нитробензольного раствора соли золота, очевидно, приводит к фотовосстановлению Au^{3+} до Au^{2+} , которое при добавлении мономера инициирует полимеризацию.

Полимеризация β -пропролактона также инициируется с помощью $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ при облучении на воздухе в массе. Добавление аскорбиновой кислоты увеличивает скорость полимеризации³¹. Подробнее это обсуждается в последнем разделе.

6. Система координационно связанных мономер — соль металла.

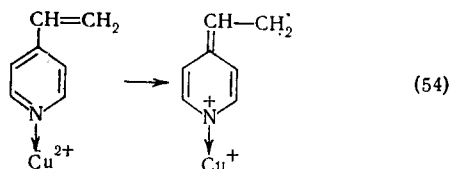
Спонтанная гомополимеризация с редокс-иницированием. Первоначально сообщалось³², что полимеризация 4-винилпиридина и N-винилкарбазола инициируется солями, железа, церия и меди. Реакция инициируется окислительно-восстановительным процессом и развивается по радикальному механизму. Как указывалось ранее, полимеризация N-BK имеет катионный характер. Однако радикальная природа полимеризации винилпиридина была подтверждена²⁵.

Скорость полимеризации 4-винилпиридина, инициируемого ацетатом меди, много больше в полярных растворителях, таких как вода, ацетон, метанол, чем в бензоле. В бензоле, этиленхлориде или ТГФ полимеризация либо незначительна, либо вообще не идет. На полимеризацию не влияет видимый свет, но она ингибируется воздухом^{25, 33, 34}.

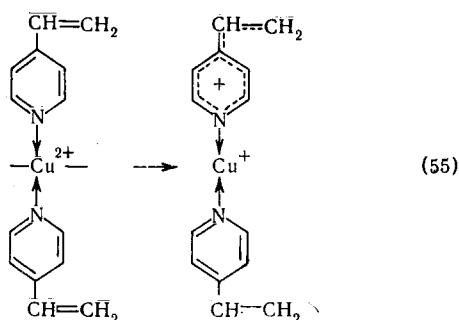
Молекулярный вес пропорционален концентрации мономера и не зависит от концентрации инициатора. Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации иона меди. Существует ограниченное превращение, которое зависит от температуры и концентрации растворителя³⁴.

Образование координационной связи ионом меди и азотом пиридиновой группы абсолютно необходимо, так как добавление ацетилацетона ингибирует полимеризацию³⁴.

Механизм полимеризации, который предложили Тазуке и Окамура³³, включает инициирование посредством самопроизвольного разложения комплекса 4-винилпиридина ацетат — меди с восстановлением Cu^{2+} до иона Cu^+ . Одноэлектронный перенос происходит за счет сопряжения винильной группы и атома азота:



Считают, что структура комплекса включает две молекулы 4-винилпиридина и одну молекулу соли меди, а инициирование можно представить следующим образом:



Полимеризация 2-винилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина с ацетатом меди идет значительно медленнее, чем полимеризация 4-винилпиридина³³.

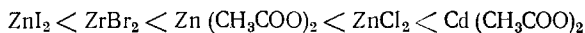
Скорость термической полимеризации 4-винилпиридина при 50—70° значительно возрастает в присутствии ацетата цинка³⁵. Однако в этом случае соль металла не восстанавливается. Это обстоятельство более полно обсуждается в последней главе.

Гомополимеризация, инициируемая свободными радикалами. Скорость полимеризации 4-винилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина, инициируемой свободными радикалами, значительно увеличивается в результате образования комплекса между мономерами и солями металлов^{36, 37}. Данные анализов показывают, что комплексы между мономерами и солями металлов отвечают формуле $(\text{винилпиридин})_2\text{—MX}_2$.

Скорость полимеризации 2-метил-5-винилпиридина, инициированной азо-бис-изобутиронитрилом в растворе ДМФ, возрастает при добавлении соли металла в следующем ряду³⁵:

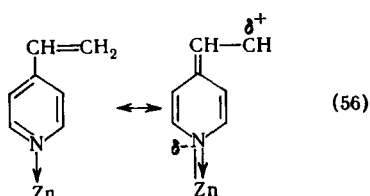


Скорость полимеризации 4-винилпиридина в этих условиях возрастает в следующем порядке³⁷:



В отличие от 4-винилпиридина, добавление солей металлов замедляет полимеризацию 2-винилпиридина³⁷.

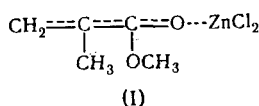
Возрастание скорости полимеризации относят за счет возрастания величины k_p . Наличие сопряжения между ионом цинка и лигандом определяется из полимеризационной способности различных комплексов^{36, 37}, данных ИК-спектроскопии³⁶, электронной спектроскопии³⁸. Последняя указывает на $\pi-\pi^*$ -переход энергии, благодаря образованию комплекса, и подтверждает вклад следующих резонансных структур:



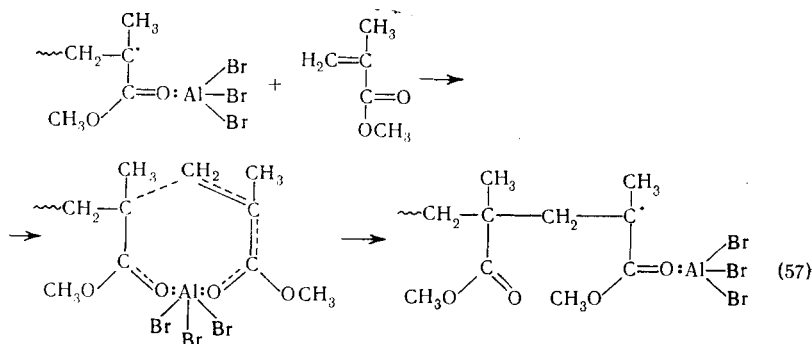
Более низкая энергия переноса в 2-винилпиридине обусловлена стерическим эффектом, и энергия переноса в 2-метил-1-винилимидазоле происходит благодаря сопряжению между винильной группой и имидазольным кольцом³⁸.

Применение расчетов по методу МО к свободнорадикальной полимеризации комплексов винилпиридинов с солями цинка дает полуколичественное соответствие между расчетными и экспериментальными данными.

Иницируемая свободными радикалами полимеризация полярных мономеров, содержащих одновременно нитрильные и карбонильные группы, например акрилонитрил и метилметакрилат, в присутствии галогенидов металла, таких, как хлорид цинка и хлорид алюминия, характеризуется возрастанием скорости полимеризации и обычно высокими молекулярными весами³⁷⁻⁴⁴. Имото и Отсу^{41, 48, 49} приписывают этот эффект образованию комплекса между полярной группой и галогенидом металла, приводящему к делокализации электронов двойной связи мономера (I)

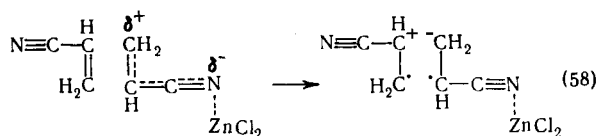


Свободнорадикальная полимеризация метилметакрилата сильно ускоряется в присутствии хлорида и бромиды алюминия. Предполагают⁵⁴, что механизм активации развития цепи с помощью комплексообразующего агента заключается в электронном переносе через атом металла комплексообразующего агента от растущей цепи к входящей мономерной молекуле в циклическом активированном комплексе (см. уравнение 57).



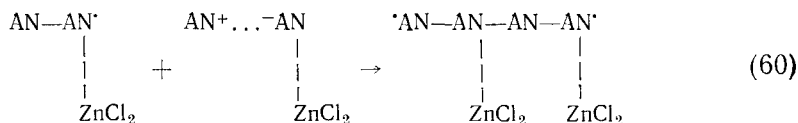
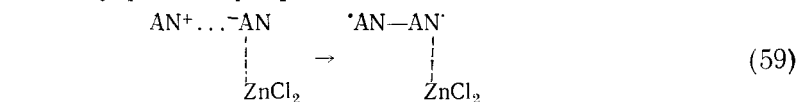
Полимеризация аллилацетата и аллилового спирта, инициированная γ -лучами или УФ-светом, сильно ускоряется в присутствии хлористого цинка⁵⁴. Возросшую скорость реакции относят за счет активации аллильных радикалов, т. е. эффективный перенос цепи вместо вырожденного переноса цепи, в сочетании с образованием упорядоченных подвижных мономерных участков.

Гейлорд и Такахаси¹⁵ предположили, что образование комплекса метилметакрилата или акрилонитрила с галогенидом металла, таким как хлорид цинка или галогенид алюминия, приводит к делокализации электронов двойной связи и к возрастанию ее электронно-акцепторного характера. Хотя мономер, не образующий комплекса, является акцептором электронов в отношении закомплексованного мономера, он ведет себя как донор и может образовывать молекулярный комплекс состава 1:1 посредством одноэлектронного переноса:



В присутствии свободнорадикального инициатора комплекс подвергается быстрой гомополимеризации, аналогично сополимеризации α -олефинов с двуокисью серы⁵⁶ или малеиновым ангидридом^{57, 58} и другими составляющими, которые дают чередующиеся сополимеры.

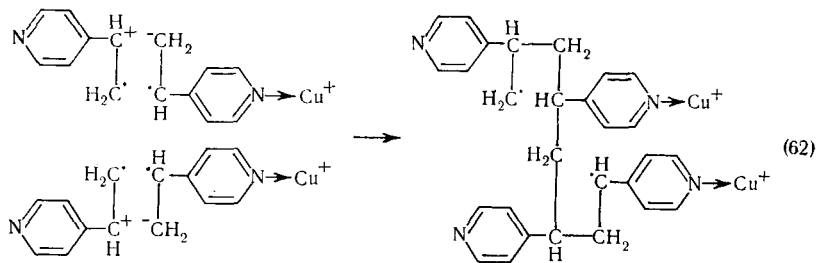
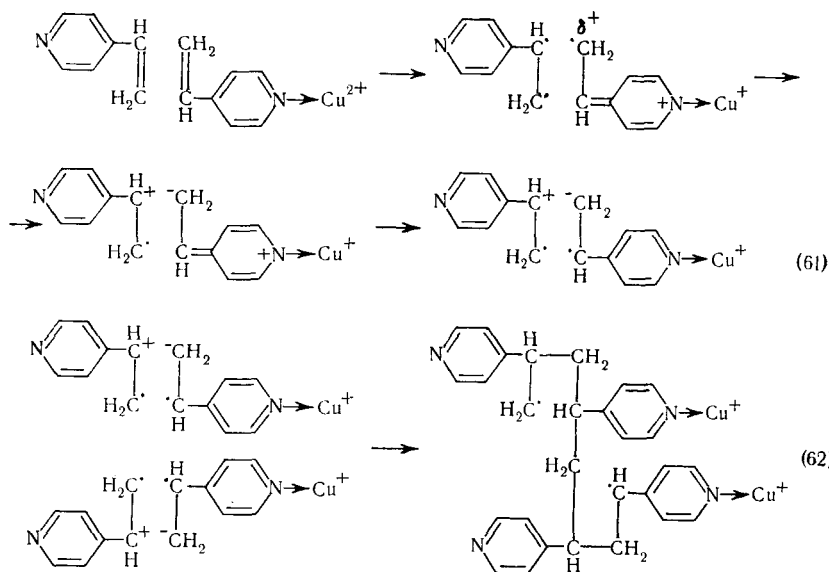
Комплекс акрилонитрил — закомплексованный акрилонитрил находится в равновесии со свободным акрилонитрилом или акрилонитрилом, закомплексованным с хлористым цинком. Стадия развития цепи включает присоединение комплекса к концу растущей цепи, которая может быть радикалом. Развитие цепи включает межмолекулярное радикальное сдвигание и внутримолекулярное ионное сдвигание.



В гомогенной системе количество комплексообразующего агента может быть значительно уменьшено вследствие его переноса от комплекса, который присоединяется к растущему концу цепи, к незакомплексованному мономеру, в результате чего образуется новый (мономер — закомплексованный мономер) комплекс.

Аналогично самопроизвольной сополимеризации двуокиси серы с бициклопентеном⁵⁹ в системе 1,3-диоксол — малеиновый ангидрид⁶⁰ и ряде других комплексов (мономер — закомплексованный мономер) может подвергаться термической гомополимеризации в отсутствие свободнорадикального инициатора¹⁵.

Сходство характеристик систем 4-винилпиридин — ацетат меди и акрилонитрил — хлорид цинка, наводит на мысль, что полимеризация также включает одноэлектронный перенос от винилпиридина к комплексу винилпиридин — соль меди, который является акцептором по отношению к незакомплексованному мономеру (уравнение 61).

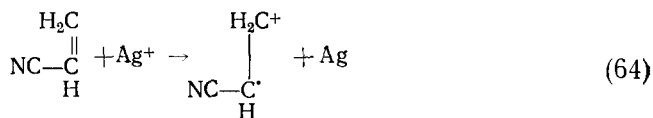


Радикальный конец цепи, содержащий мономер, который не связан ионом меди, вероятно, обрывается за счет реакции с ионом меди.

Образование комплекса между акрилонитрилом и нитратом серебра предполагается как инициирующая стадия при фоточувствительной полимеризации⁶¹. Однако инициирующим агентом, является, по-видимому, нитратный радикал, возникающий при одноэлектронном восстановлении соли металла



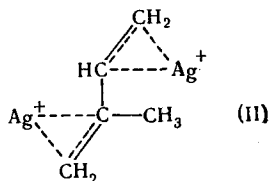
Нитратный радикал инициирует полимеризацию акрилонитрильного КР, образующегося при одноэлектронном переносе к иону серебра:



В этом случае акрилонитрил, обычно являющийся акцептором электронов, действует как донор. Более вероятно предположить, что $\text{AN}^+\cdots\text{AN}\cdots\text{Ag}^+$ представляет собой комплекс, где ион серебра может быть координирован с двойной связью или нитрильной группой.

Радикальная полимеризация акрилонитрила, метакрилонитрила, α -хлоракрилонитрила и метилметакрилата при облучении в присутствии нитрата серебра также, по-видимому, включает в себя образование комплекса мономера с солью серебра⁶⁰.

Радикальная полимеризация изопрена в водном растворе нитрата серебра проходит в 20—50 раз быстрее, чем в отсутствие серебряной соли⁶³. Образование комплекса изопрен—соль серебра состава 1:2 подтверждено спектрально; полимеризация, по-видимому, протекает через промежуточное радикальное состояние, причем в первую очередь атакуется комплекс, а не мономер. Полимер преимущественно имеет структуру 1,2; предполагают, что комплекс имеет структуру (II)

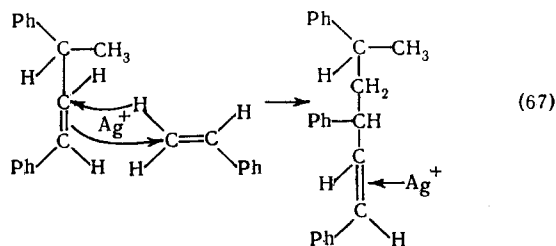
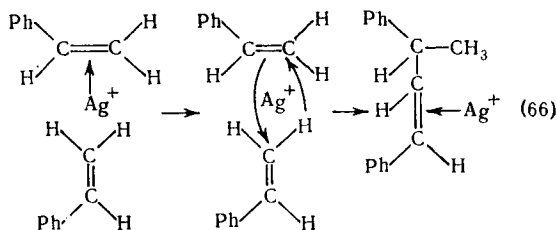
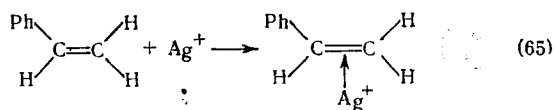


Полимеризация этилена при 0—40° протекает легко в водном растворе перхлората серебра в присутствии свободно-радикального катализатора, например диалкил перкарбоната ^{64, 65}.

Самопроизвольная гомополимеризация без окислительно-восстановительного инициирования. Самопроизвольная или термическая полимеризация различных мономеров, протекающая в присутствии металлов солей без восстановления последних, отмечена в тех случаях, когда катионом является серебро, а анионом — перхлорат или нитрат.

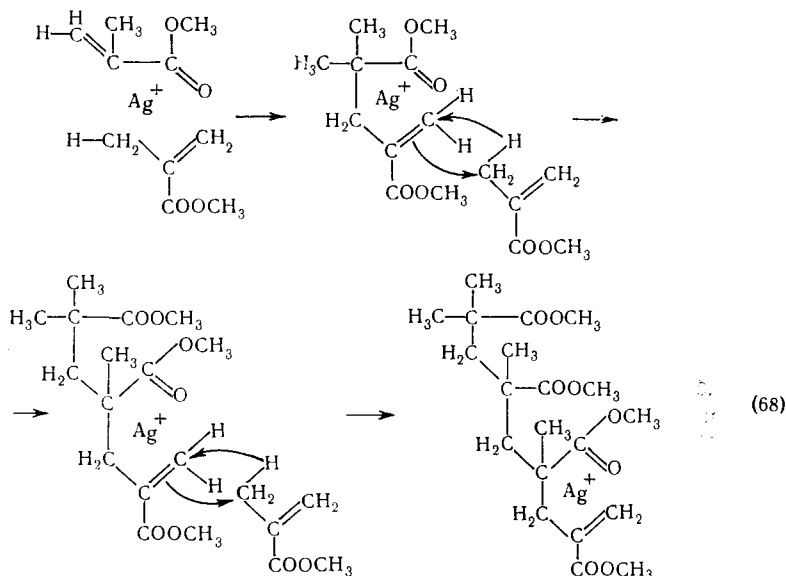
Взаимодействие мономера, например стирола с ионом серебра, приводит к образованию донор-акцепторного комплекса, в котором двойная связь функционирует как донор электронов, обобществляя свои π -электроны с ионом серебра. Ароматическое кольцо может также принимать участие в образовании ионного комплекса мономер — серебро.

Предполагается, что полимеризация стирола, инициируемая перхлоратом серебра ⁶⁶, включает в себя участие комплекса мономер — перхлорат серебра. Закомплексованный с мономером ион серебра способствует присоединению второй мономерной молекулы, образуя переходный комплекс, в котором переносу водорода благоприятствует присутствие иона серебра. После присоединения ион серебра локализуется на ненасыщенном конце растущей цепи и дальнейшее присоединение мономера может быть повторено, как это показано в уравнениях (65—67)



Сходный механизм полимеризации метилметакрилата с перхлоратом серебра включает комплексование иона серебра с карбонильной груп-

пой мономера и перенос водорода через аллильные α -водородные атомы мономера, как это показано в уравнении ⁶⁸.



Термическая полимеризация 4-винилпиридина сильно ускоряется в присутствии ацетата цинка ³⁵. Радикальный характер полимеризации подтверждается замедлением начальной скорости полимеризации в присутствии кислорода, ингибированием с помощью дифенилпикрилгидразила и незначительным влиянием воды. Скорость полимеризации 2-метил-5-винилпиридина значительно меньше, чем скорость полимеризации 4-винилпиридина, когда используется ацетат цинка в качестве комплексующего агента в ТГФ. В этих же самых условиях 2-винилпиридин практически не полимеризуется.

Повышенная скорость термической полимеризации приписывалась не только возрастанию скорости развития цепи, но также термическому образованию радикалов при взаимодействии винилпиридина и ацетата цинка.

Полимеризация N-винилкарбазола идет легко в присутствии солей металлов, таких как перхлорат серебра, нитрат серебра, перхлорат лития, перхлорат бария, перхлорат магния, нитрат бария и ацетат кадмия ²⁴. Полимеризация протекает в растворе или в присутствии небольших количеств растворителя (этилацетат или метилэтилкетон). Эти реакции, возможно, включают координацию мономера с солью металла и образование комплексов: мономер — мономер, донор — акцептор.

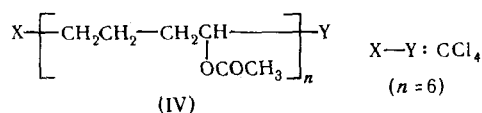
в. Многокомпонентные системы солей металлов

Тройная каталитическая система, состоящая из эквимольных количеств галогенидов металлов второй группы периодической системы, например ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 , MgCl_2 и BeCl_2 , триэтилалюминия и четыреххлористого углерода в ТГФ, инициирует при комнатной температуре полимеризацию этилена, стирола, винилацетата, метилметакрилата, акрилонитрила и изобутилвинилового эфира ⁶⁷. Все три компонента каталитической системы являются существенными для полимеризации при комнатной температуре этилена при 60 атм. В этих же самых условиях

бинарные каталитические системы, в которых отсутствует один из компонентов, неактивны. Замена диэтилалюминийхлорида, диэтилцинка или *n*-бутиллития на триэтилалюминий в тройной системе приводит к потере каталитической активности. Замена хлорида железа, хлорида кобальта или нитрата серебра на галогениды металлов II группы в тройной системе также дает неактивные системы. Прибавление 10 мол. % гидрохинона к нормально активной тройной каталитической системе дезактивирует катализатор, в то время как 10 мол. % хлорида алюминия не оказывают влияния. Полиэтилен, полученный с помощью тройной каталитической системы, содержит хлор и имеет общую формулу



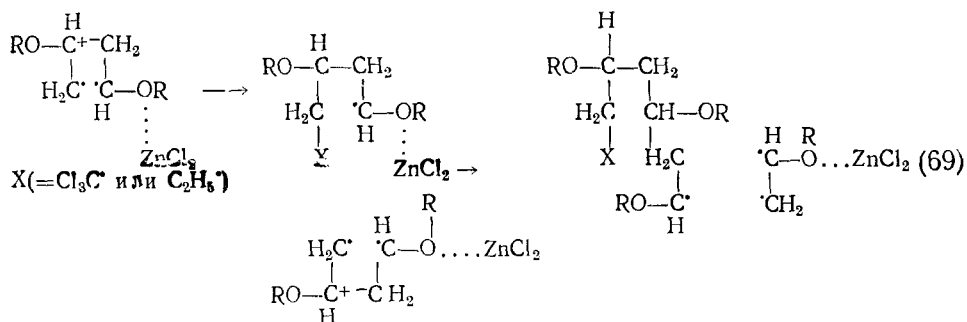
Тройные системы $\text{ZnCl}_2-\text{AlEt}_3-\text{CCl}_4$ и $\text{MgCl}_2-\text{AlEt}_3-\text{CCl}_4$ инициируют полимеризацию стирола, винилацетата и метилметакрилата при комнатной температуре. Хлорид цинка тройной системы также инициирует полимеризацию акрилонитрила и изобутилвинилового эфира. Сополимеризация стирола и метилметакрилата дает сополимер, состав которого мало отличается от состава сополимера при свободнорадикальной полимеризации, тогда как этилен и винилацетат образуют чередующийся сополимер в отношении 1 : 1 (IV)



Хотя не предложено никаких механизмов для объяснения инициирования, по-видимому, радикальной полимеризации различных виниловых мономеров, и вероятно, катионной полимеризации изобутилового винилового эфира и сополимеризации этилена и винилацетата, все же механизмы, предлагаемые ранее для полимеризации мономеров в комплексе с галогенидом металла могут быть применены и в данном случае.

Система триэтилалюминий — хлороформ инициирует свободнорадикальную полимеризацию винилхлорида, по-видимому, за счет образования этильного или трихлорметильного радикалов⁶⁸. Комплексование винилацетата, метилметакрилата или акрилонитрила с хлоридом цинка катализирует образование комплекса мономер — комплексированный мономер, полимеризация которого затем инициируется радикалом, т. е. $\cdot\text{CCl}_3$.

Хотя полимеризация изобутилвинилового эфира может протекать аналогичным образом, возможен другой механизм, подобный механизму, предполагаемому ранее для полимеризации винилкарбазола, т. е.



Чередующаяся сополимеризация этилена и винилацетата следует из гомополимеризации комплекса (этилен — винилацетат... ZnCl_2).

3. Перенос к другим неорганическим акцепторам

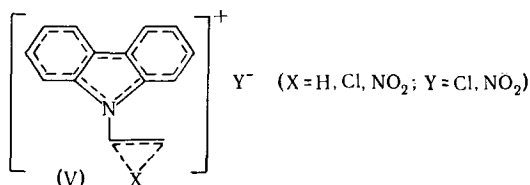
Полимеризация N-винилкарбазола легко инициируется в растворе, также как и в твердом состоянии, когда происходит контакт с газообразными галогенами ^{1, 2, 13, 69–74}, хлористым водородом ⁷⁴, четырехокисью азота ^{1, 74}, двуокисью серы ^{11, 74, 75}.

а. Галогены и окислы азота

Спектры ЭПР комплексов с переносом заряда (КПЗ) N-винилкарбазола и галогенов представляют собой синглет. Сигнал постоянен в течение и после полимеризации; его интенсивность коррелируется с легкостью полимеризации. Предполагают ¹³, что одноэлектронный перенос от мономера к галогену дает КР мономера и что радикал делокализован в пределах карбазольного кольца. Это приводит к синглетной абсорбции, которая остается постоянной в течение полимеризации.

Хотя полимеризация в растворе ингибируется водой и аминами, но не свободными радикалами, полимеризация в твердом состоянии с газообразными акцепторами не ингибируется водой, но ингибируется аминами ⁷⁴.

Тзуи ¹³ предположил, что КР мономера инициирует катионное распространение цепи, как показано в уравнении (31). Однако Мейер и Кристман допускали, что так как вода не ингибирует полимеризацию в твердом состоянии и так как хлористый водород является инициатором полимеризации, то реакция не включает инициирование с переносом заряда. Они предположили, что галогены, так же как и хлористый водород и N_2O_4 присоединяются к кристаллической поверхности гетеролитически посредством нуклеофильной атаки винильной группы мономера, образуя устойчивые соли (V), которые претерпевают катионную полимеризацию.



Полагают, что теплота, выделяющаяся при полимеризации, вызывает плавление соседних мономерных кристаллов. С расплавом мономера совмещается солеподобный инициатор и полимеризация продолжается в расплаве.

Интересно отметить, что неочищенный газообразный трехфтористый бор, нитрозилхлорид и бромистый водород инициируют полимеризацию влажного и сухого твердого N-ВК, благодаря присутствию примесей, в то время как очищенные газы являются неэффективными инициаторами ⁷⁴. Значительные противоречия в результатах в отношении эффективности четыреххлористого углерода как инициатора ^{70–73} обусловлены присутствием хлора в четыреххлористом углероде.

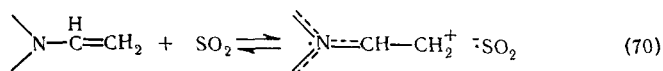
Полимеризация алкилвиниловых эфиров иодом первоначально рассматривалась как обычная катионная полимеризация, инициируемая

ионом пода⁷⁶. В последнее время было высказано предположение, что реакция протекает через одноэлектронный перенос от мономера к иону пода^{77, 78}. Подробнее это обсуждается в последней главе.

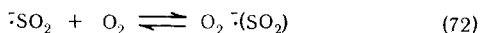
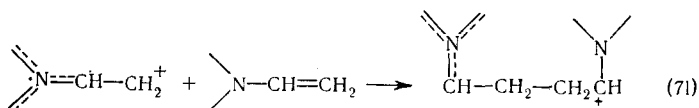
б. Двуокись серы

Полимеризация N-ВК инициируется самопроизвольно в присутствии двуокиси серы⁷⁵. Поглощение в спектре ЭПР скорее указывает на асимметричный дуплет, чем на синглетное поглощение, отмеченное в системах, инициируемых галогенами¹³.

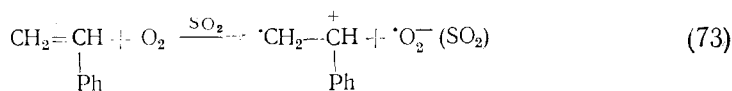
Полимеризация N-ВК в жидкой двуокиси серы значительно ускоряется в присутствии кислорода⁷⁹. Предполагаемый механизм полимеризации включает комплексообразование мономера с двуокисью серы с образованием КР мономера и АР двуокиси серы.



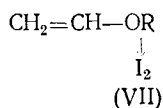
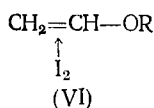
АР двуокиси серы легко окисляется кислородом, что позволяет протекать катионной полимеризации мономера при добавлении к катиону мономера.



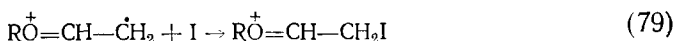
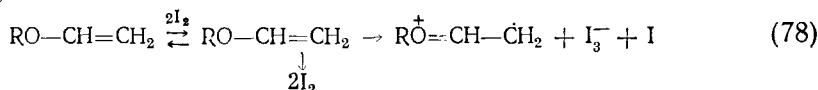
Добавление свободнорадикального инициатора к раствору стирола в двуокиси серы в присутствии или в отсутствие растворителя дает сополимер полисульфона стирола⁸⁰⁻⁸². Однако при 0° в отсутствие инициатора добавление кислорода к раствору стирола в жидкой двуокиси серы приводит к образованию полистирола, а не сополимера⁸³, очевидно, через КР стирола



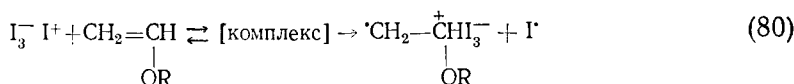
Образование полистирола отмечено при сополимеризации стирола и полисульфона, катализируемой свободными радикалами, что было отнесено за счет катионной полимеризации, так как она может быть ингибирована, что, однако, не мешает образованию сополимера, при добавлении ДМФ или диметилсульфоксида⁸⁴. Предполагалось^{80, 81}, что реакция стирола с комплексом стирол — двуокись серы в отношении 1:1 ведет к образованию сополимера стирол — двуокись серы в соотношении 2:1. Позднее было высказано предположение¹⁴, что сополимер 2:1 образуется в результате гомополимеризации 2:1 комплекса.



Приблизительно в то же время была предложена схема^{11, 72}, согласно которой инициирование идет через КПЗ, как показано в уравнениях (78) и (79).



Недавно удалось обнаружить⁷⁸ синглетный сигнал в спектре ЭПР в ряде систем алкилвиниловый эфир — иод. Концентрация радикалов возрастает постепенно, достигает предельного значения и выравнивается. Предполагается, что образование КР происходит в результате одноэлектронного переноса от мономера к катиону иода



Свободный радикал $\cdot\text{CH}_2\text{CHOR}$, по-видимому, стабилизируется алкоксигруппой, в результате чего уменьшается возможность рекомбинации⁷⁸. Однако, как обсуждается в последней главе, образование дикатионов при полимеризации алкилвиниловых эфиров, инициируемой солями тропия, является результатом димеризации радикалов.

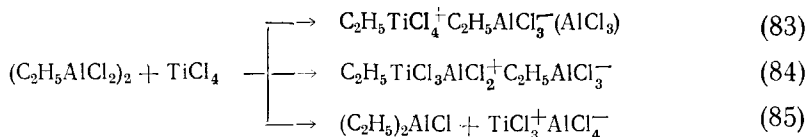
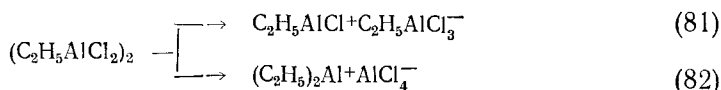
В отличие от описанных до сих пор реакций полимеризации, в которых одноэлектронный перенос от мономера к соответствующему электронному акцептору приводит к образованию КР мономера, развивающего цепь либо по радикальному, либо по катионному механизму, полимеризация диенов, таких как бутадиен, изопрен, хлоропрен, катионными катализаторами протекает через КР мономера, который развивает цепь через последовательные катионные и радикальные стадии⁸⁹⁻⁹⁹. Полимеризация изопрена кислотами Льюиса (хлористый и бромистый алюминий, четыреххлористый титан в присутствии следов влаги, хлорное олово) в гептане, бензоле или галогенированных растворителях при комнатной температуре ведет к образованию полимеров, содержащих преимущественно конденсированные циклические структуры; содержание линейных структур, главным образом *транс*-1,4, не превышает 20%⁹⁴.

Циклополимеризация в присутствии катализаторов Циглера $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{TiCl}_4$ ⁹² или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ ⁹³ ведет к образованию циклополиизопренов. Тогда как система $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{TiCl}_4$ приводит к циклополидиену при всех соотношениях компонентов⁹², система $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlX}-\text{TiCl}_4$, где X — фтор, хлор или бром, является эффективным катализатором циклополимеризации при отношении $\text{Al/Ti}=0,75$. Как предполагают, истинным катализатором в последнем случае является катионная система $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlX}_2-\text{TiCl}_4$ ⁹³. Однако каталитическая система $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}-\text{TiCl}_4$ дает циклополимеры при всех соотношениях Al/Ti . Циклополиизопрен также образуется при адсорбции изопрена при 20° на поверхности α -треххлористого титана⁹⁵, и при полимеризации, инициируемой γ -облучением при -78° ⁹⁶.

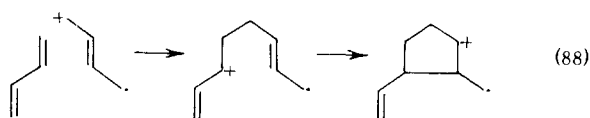
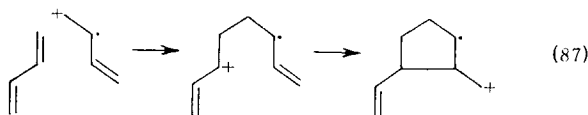
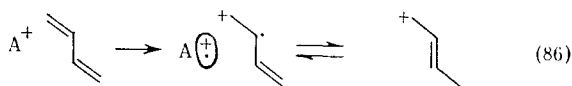
Циклополимеризация изопрена характеризуется рядом отличительных особенностей:

а) эффективные каталитические системы являются катионными по своей природе; б) полимеризация протекает с малой конверсией; существует равновесие между мономером, катализатором и полимером; г) добавление мономера к неактивной полимеризационной смеси реиницирует полимеризацию, которая снова достигает предельной конверсии; д) полимер содержит некоторые линейные ненасыщенные сегменты, также как и циклические конденсированные; е) полимеризация в ароматических растворителях приводит к внедрению фенильных групп в полимерную структуру; ж) полимеры с низкой характеристической вязкостью имеют относительно высокие молекулярные веса, измеренные методом светорассеяния⁹⁷.

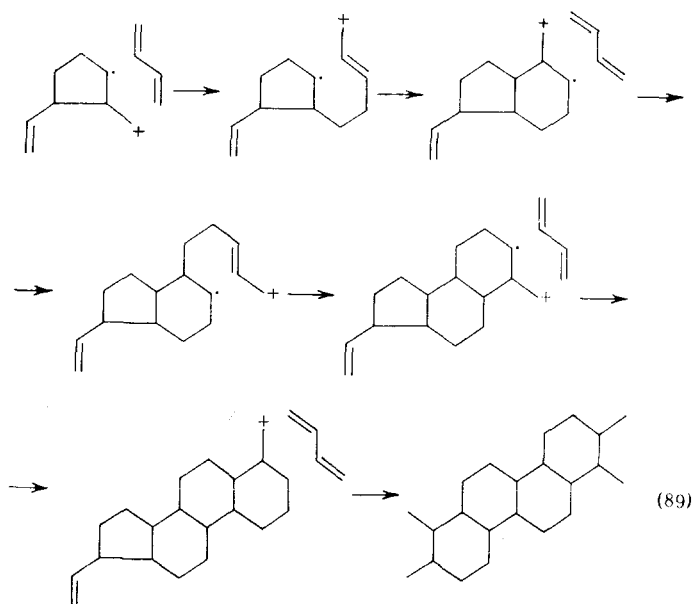
Высказано предположение^{97, 98}, что активным иницирующим агентом является катион, возникающий из димера $C_2H_5AlCl_2$ или $TiCl_4$, как показано в уравнениях (81—85).



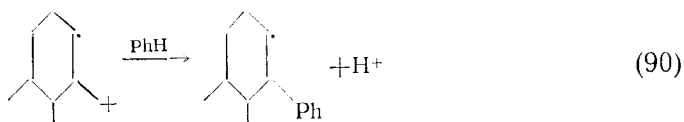
Точная природа активных агентов неизвестна. Достаточно указать, что активным агентом является катион с недостатком электронов, который действует как электронный акцептор. Одноэлектронный перенос от мономера приводит к образованию КР мономера. 1,2 КР или изомер 1,4 КР, присоединяется к одной двойной связи мономерной молекулы диена с последующим присоединением к оставшейся двойной связи исходного КР с образованием 1,3 КР. В случае бутадиена последовательность реакций представлена уравнениями (86—88)



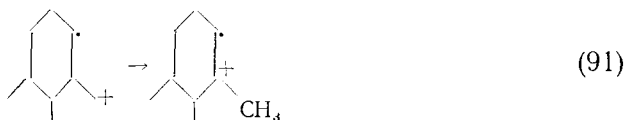
Стадия развития цепи включает 1,4-присоединение катиона к диеновому мономеру с последующим 3,2-присоединением радикала к оставшейся двойной связи. Также возможно, что радикал вступает в 1,4-присоединение, в то время как катион претерпевает 3,2-присоединение. Полученный в результате циклополидиен имеет структуру пергидрофенантрена:



Остаточная ненасыщенность является следствием 1,4-присоединения мономера к катиону или радикалу без последующей стадии 2,3-присоединения. Фенильные группы внедряются в полимер, когда реакция проводится в ароматическом растворителе в результате катионного алкилирования и удаления протона.

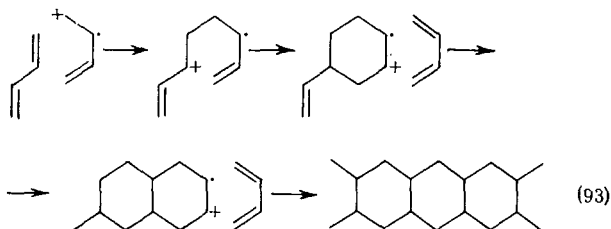
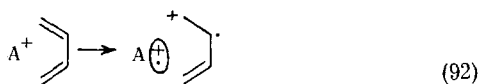


Метильные группы образуются, когда в 1,3 КР происходит внутримолекулярный гидридный перенос.

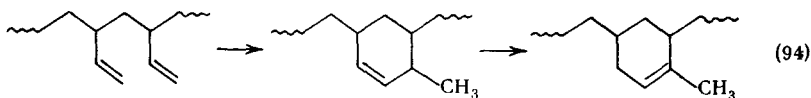


Циклополимеризация бутадиена с катализатором $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AlCl}_2\text{---TiCl}_4$ ^{98—99} отличается в некоторой степени от циклополимеризации изопрена тем, что структура циклополибутадиена зависит от соотношения Al/Ti . При отношении $\text{Al/Ti} < 1$ циклополидиен содержит большое количество метильных групп, 10—12% *транс*-1,4 звеньев и, когда полимеризацию проводят в ароматических растворителях, ароматические фрагменты внедряются в полимер. При $\text{Al/Ti} > 1$ циклополидиен содержит до 40% *транс*-1,4 звеньев; метильные группы и фрагменты растворителя в основном отсутствуют. При $\text{Al/Ti} < 1$ катализатор, по-видимому, способствует 1,3-катион радикальному развитию цепи с трансoidным мономером, давая пергидрофенантеновую структуру, как изображено в уравнениях (86—89). Предполагается также, что при $\text{Al/Ti} > 1$ катализатор способствует 1,2-катион-радикальному развитию цепи с цисoid-

ным мономером, давая структуру пергидроантрацена, как показано в уравнениях (92) — (93).



Присутствие циклогексеновых звеньев и метильных групп отмечено при полимеризации бутадиена с помощью каталитической системы триэтилалюминий — хлористый алюминий — бромид лития в толуоле¹⁰⁰. Предполагается, что эта структура образуется из 1,2-полибутадиена за счет реакций циклизации и изомеризации.



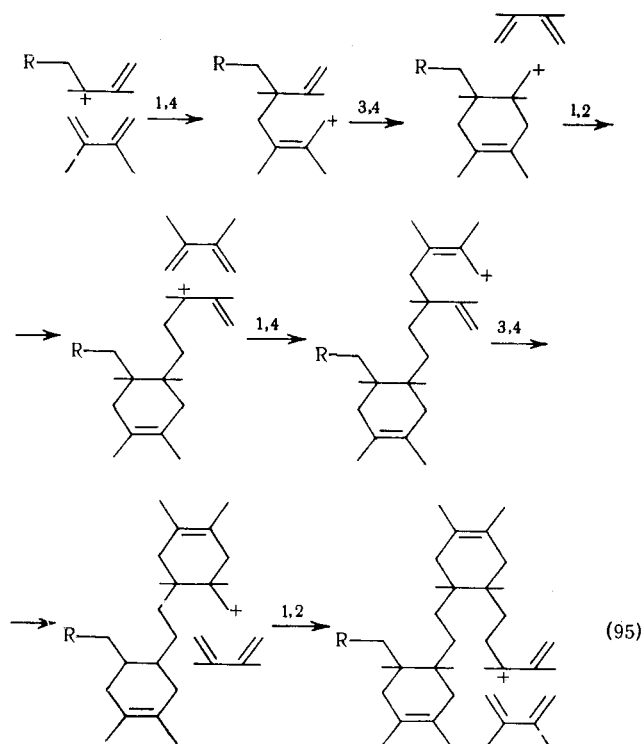
Полимеризация изопрена кислотами Льюиса в нитробензоле в отсутствие воды или обнаруживаемых сокатализаторов приводит к образованию полиизопрена, содержащего циклические и линейные ненасыщенные звенья¹⁰¹. В то время как пятихлористая сурьма, пятихлористый мышьяк, четыреххлористый титан и пятифтористый фосфор инициируют циклополимеризацию изопрена в нитробензоле, не отмечено никакой каталитической активности в нитрометане, ацетонитриле или углеродородных растворителях. Полимеризация, очевидно, инициируется с помощью КПЗ кислоты Льюиса с нитробензолом или катионом, из него образующимся, например $\text{SbCl}_4^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\text{Cl}^-$ (формулу 95, см. стр. 1097).

При полимеризации 2,3-диметилбутадиена-1,3 в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ или $i\text{-Bu}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$ при $\text{Al/Ti} < 1$ получается полимер, содержащий моноциклические звенья, имеющий незначительное число кратных связей. Моноциклическая структура также образуется когда полимеризация инициируется γ -облучением в блоке при -78° или в комплексе с тиомочевинной при 20° ⁹⁶.

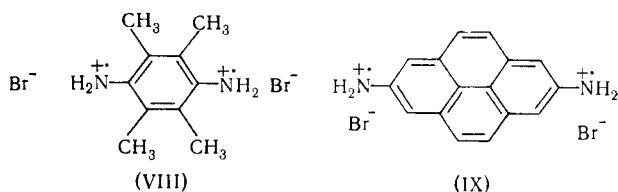
Моноциклическая неплавкая структура может образовываться в реакции развития цепи через стерически наиболее выгодный нон карбония, возникающий при действии катиона, образующегося из катализатора.

5. Перенос к катион-радикалам

Полимеризация N-ВК инициируется солями Вюрстера, которые являются КР¹. Иницирование с помощью бромида 1,4-диамина дуrolа и бромида 1,6-диаминопирена (IX) было отнесено за счет присоединения КР к мономерной молекуле или за счет одноэлектронного переноса от

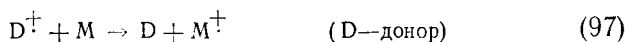
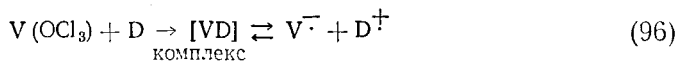


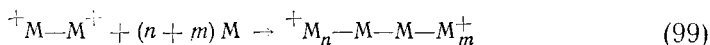
мономера к КР Вюстера с превращением первого в КР. Характер стадии развития цепи не был описан.



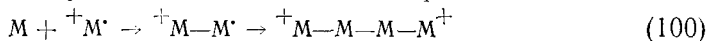
Одноэлектронный перенос от донора к акцептору, через комплекс с переносом заряда, приводящий к образованию КР донора и АР акцептора, за которым следует второй одноэлектронный перенос к КР донора от мономера, чтобы регенерировать донор и дать КР мономера, был предположен¹⁰³ при полимеризации изобутилена в присутствии оксихлорида ванадия в *n*-гептане при -78° . Изобутилен не полимеризуется в этих условиях до тех пор пока не добавлено небольшое количество изопрена, бутадиена, стирола, ароматических углеводородов, таких как нафталин или антрацен; или ароматических аминов, эфиров простых и сложных, кислот, фенолов, соединений серы или сероуглерода.

Предположили¹⁰³, что КР мономера, полученный при электронном переносе к КР донора, подвергается радикальной димеризации, давая дикарбоний-ион, который является центром развития цепи.

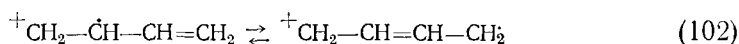
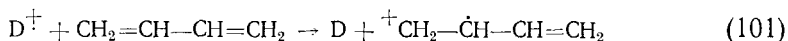




Та же самая схема применима к сополимеризации стирола с изопреном, так же как к сополимеризации изобутилена с изопреном, бутадиеном и стиролом, инициируемой VOCl_3 в гектане. Однако в случае изобутилена, который трудно полимеризуется по свободно-радикальному механизму, присоединение мономера к катионному концу КР мономера M^{\dagger} приводит к разделению радикальной и катионной функций и радикальные концы двух КР могут сдвигаться, давая дикарбоний-ион.



С другой стороны, в случае сопряженных диенов, радикал и катион являются резонансно-стабилизированными и образование димера радикала невероятно:

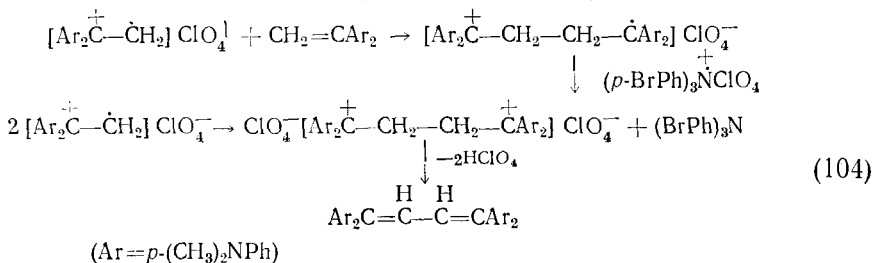
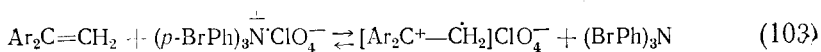


Было бы интересно определить, имеют ли полимеры бутадиена и изопрена, так же, как сополимеры с изобутиленом преимущественно линейную и циклическую структуру. При полимеризации сопряженных диенов с катионным катализатором, т. е. инициированием с помощью КР мономера и развитием цепи из КР, так же как при сополимеризации изопрена со стиролом¹⁰⁴, образуются преимущественно циклические структуры.

Димеризация КР мономера до дикарбоний-иона была предложена¹⁰⁵ при рассмотрении полимеризации алкилвиниловых эфиров, N-ВК, стирола и других мономеров в присутствии фторбората или гексаантимоната тропилия. С другой стороны, развитие полимерной цепи в виде монокарбониевого иона в катализируемой иодом полимеризации алкилвиниловых эфиров, по-видимому, включает КР мономера⁷⁸.

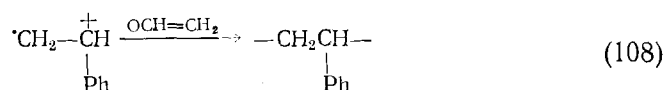
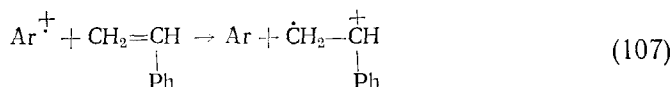
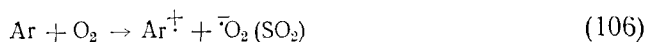
Однако димеризация КР мономера была обнаружена²⁹ спектрофотометрически и при резком охлаждении реакционной смеси, полученной при обработке раствора 1,1-дифенилэтилена в хлористом метиле при -80° предварительно охлажденным раствором пентахлорида сурьмы в том же самом растворителе.

Дальнейшее доказательство образования дикарбониевых ионов в результате одноэлектронного переноса от молекулы олефина и КР получено при изучении реакции 1,1-бис-(*p*-диметиламинофенил)-этилена с три-(*p*-бромфенил)амминий перхлоратом, как показано в уравнениях (103 и (104):



Стирол в жидкой двуокиси серы легко полимеризуется в полистирол при добавлении ароматических углеводородов, таких как антрацен и *транс*- или *цис*-стильбен, в присутствии кислорода^{83, 107}. О катионном характере реакции развития цепи свидетельствует образование полистирола, а не полисульфона стирола и ингибирование реакции при добавлении диметилсульфоксида. Электронные спектры указывают на присутствие КР стирола, а кинетические данные наводят на мысль, что полимеризация протекает скорее через дикарбониевый ион, чем через монокарбониевый.

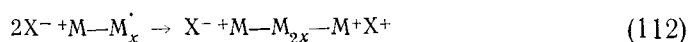
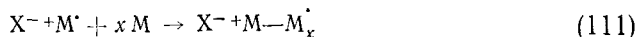
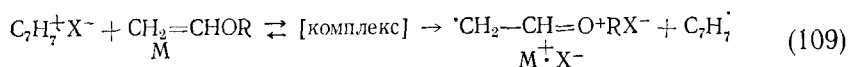
В соответствии с предполагаемым механизмом реакции считают, что реакция кислорода с комплексом (ароматический углеводород — двуокись серы) приводит к образованию КР ароматического углеводорода. Последний принимает электрон от стирола, образуя КР стирола, который инициирует полимеризацию, очевидно, после димеризации:



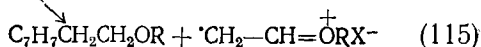
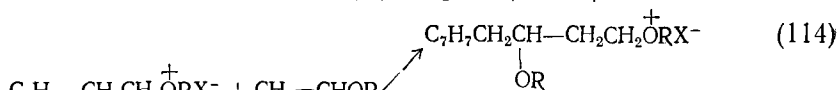
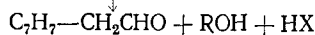
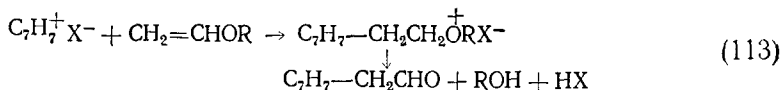
Комплекс антрацен — 1,3,5-тринитробензол и пикрат антрацена также инициируют полимеризацию, вероятно, в результате замещения акцептора двуокисью серы. Как диметилсульфоксид, ингибитор катионной полимеризации, так и дифинилпикрилгидразил, ингибитор радикальной полимеризации, ингибируют полимеризацию стирола в жидкой двуокиси серы в присутствии кислорода.

6. Перенос к катионам солей

Полимеризация изобутилвинилового эфира, стирола, N-винилкарбазола, аценафтилена, 1- и 2-винилнафталинов и винилмезитилена легко инициируется тетрафторборатом или гексахлорантимонатом тропилия в хлористом метиле или в ацетонитриле¹⁰⁵. Хотя полимеризация протекает подобно полимеризации, инициируемой трифенилметильным катионом, предполагают, что соль тропилия образует КПЗ с мономером и что одноэлектронный перенос от мономера приводит к образованию радикала тропилия и КР мономера. Последний может присоединять мономер по радикальному концу, но очень легко подвергается радикальной димеризации с образованием карбониевого иона.



Образование циклогептатриенилацетальдегида при реакции бромида или перхлората тропилия с алкилвиниловыми эфирами позволило предложить другой механизм полимеризации алкилвиниловых эфиров, представленный уравнениями (113) — (115).

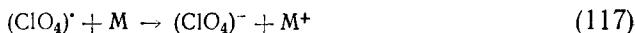


Различные гетероциклические катионы, такие как 2,4,6-триметилпирилийгексахлорантимонат, соли ксантилия, N-метилакридиния и N-метилфеназониевые соли, инициируют полимеризацию N-БК и алкилвиниловых эфиров, вероятно, через образование КПЗ, так же как это имеет место при полимеризации, инициируемой солями тропилия¹⁰⁸.

7. Перенос к радикалам

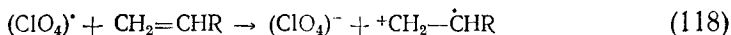
Катионный механизм предложен¹⁰⁹ для электрохимически инициируемой анодной полимеризации стирола, изобутилвинилового эфира, N-БК в нитробензоле в присутствии фторбората перхлората тетраалкиламмония или перхлората серебра.

Хотя механизм инициирования, по-видимому, может быть представлен уравнениями^{116, 117}



предположение, что образуются «живущие полимеры», вынуждает думать¹¹⁰, что получаемые инициирующие агенты должны быть КР.

Одноэлектронный перенос от мономера к радикалу перхлората дает КР мономера и регенерирует перхлорат-ион:

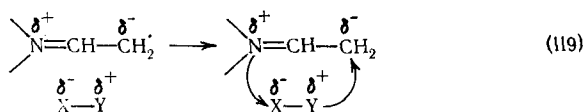


Димеризация радикалов приводит к образованию дикарбоний-иона, который развивает цепь по катионному механизму как выше описано.

8. Иницирование молекулярными диполями

Полимеризация N-БК инициируется ω-диалкиламиноалкилцианидами. Эффективность инициирования зависит от длины диполя, например диметиламиноацетонитрил дает выход полимера 63,4% в блоке при 82°, в то время как в случае диэтиламинопропионитрила и диэтиламинобутиронитрила выход составляет 6,1 и 0,016% соответственно в тех же самых условиях⁷.

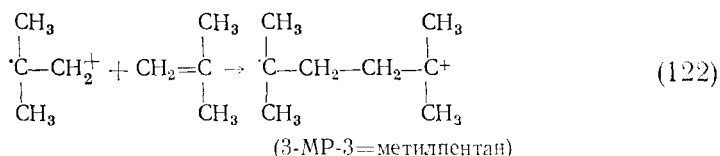
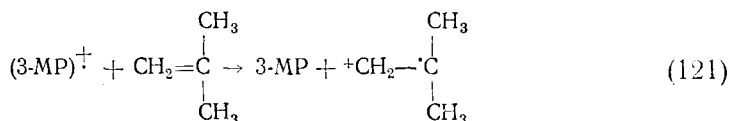
В отличие от полимеризации, инициируемой органическими электронными акцепторами, полимеризация такого типа ингибируется кислородом. Диполярные молекулы не являются акцепторами электронов в обычном смысле и, очевидно, усиливают мезомерную поляризацию мономера⁷.



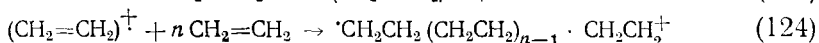
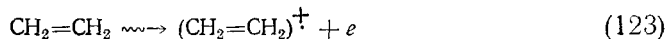
9. Иницирование облучением

а. Облучение мономера

γ -Облучение 3-метилпентана при 77° К приводит к испусканию электрона, который захватывается в нестабильной форме, и растворитель превращается в КР. Когда облучение проводят в присутствии изобутилена, перенос электрона приводит к образованию КР изобутилена. Полимеризация идет с катионного конца, оставляя нейтральным свободный радикал на другом конце развивающейся цепи, в то время как электроны, испускаемые растворителем, захватываются и стабилизируются ^{111, 112}:



Облучение этилена или изобутилена, абсорбированного на силикагеле, γ -лучами при 77° К приводит к энжекции электронов, которые захватываются мономером. Полимеризация протекает по катионному типу; иницирование осуществляется КР мономера ¹¹³.



Как описывалось ранее, в результате γ -облучения бутадиена, изопрена 2,3-диметилбутадиена-1,3 получают полимеры, содержащие как циклические, так и линейные ненасыщенные структуры ⁹⁶. Облучение 2,3-диметилбутадиена-1,3 в комплексе с тиомочевинной приводит к образованию циклического полимера, содержащего *транс*-1,4-ненасыщенные группировки.

Разумно предположить, что облучение приводит к испусканию электрона и превращает сопряженный диен в КР. Последний в случае бутадиена и изопрена развивает цепь последовательным присоединением катиона и радикала, давая циклический полимер, содержащий неконденсированные циклогексановые кольца, аналогично стадии развития цепи, когда полимеризация инициируется катионом, как показано в уравнении ⁹⁵.

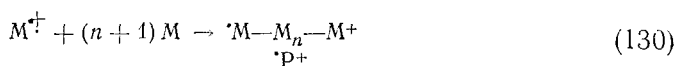
γ -Облучение олефинов в том числе и этилена, приводит к образованию низкомолекулярных полимеров. Выделение разветвленных полимеров из этилена наводит на мысль, что реакция инициируется ион-радикалом мономера.

Изучение облучения пентена-1 при 30° в присутствии добавок показало ¹¹⁶, что в качестве основного продукта образуется димер — *транс*-децен-3. Радикальные примеси ингибируют образование всех димерных продуктов, за исключением децена-3, это указывает на то, что послед-

Этот механизм отличается от механизма, предлагаемого для полимеризации, не инициируемой облучением, тем что положения катиона и радикала меняются.

Полимеризация окиси пропилена инициируется γ -облучением и электронами из линейного ускорителя в метиленхлориде в стекловидном состоянии при -196° . Полимеризация не ингибируется радикальными ингибиторами, такими как бензохинон, дифенилпикрилгидразил и кислород; значительно замедляется ацетоном и метанолом; сильно ингибируется ДМФ и ускоряется тетрацианэтилсном¹¹⁷.

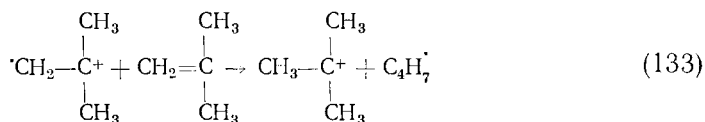
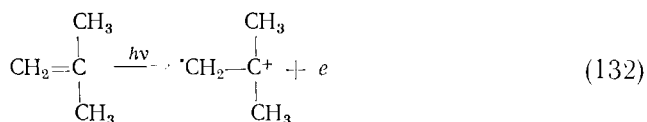
Предполагаемый механизм полимеризации в стекловидном состоянии представлен уравнениями (128)—(131)



Мономер превращается в КР, испуская электрон. Иницирующий КР стабилизируется на стекловидной матрице метиленхлорида. Растущая цепь обрывается, захватывая электрон. Тетрацианэтилен и кислород конкурируют в захвате электрона с растущим полимером и в результате замедления реакции обрыва, в действительности, имет место ускорение полимеризации. Соединения, принимающие протон или отдающие электрон, замедляют или ингибируют полимеризацию, принимая протон или отдавая электрон растущему катиону¹¹⁷.

Полимеризация изобутилена в отсутствие противоионов и растворителей осуществляется при фотоионизации в вакуумном ультрафиолете¹¹⁸. Изобутилен подвергается действию ультрафиолетового источника, способного произвести фотоны, обладающие энергией, достаточной для того, чтобы ионизировать мономер в парообразном состоянии. Ионизированные фрагменты отделяются от их электронов посредством электрического поля, направленного вдоль реакционной ячейки. Положительные ионы направляются в жидкий мономер и инициируют блок-полимеризацию в отсутствие противоионов.

Механизм полимеризации заключается в адсорбции протона мономерной молекулой и образовании КР мономера и свободного электрона. КР реагирует с мономерной молекулой, давая трет.-бутилкарбоний-ион и свободный радикал.



Реакция развития цепи представляет собой последовательное присоединение катиона к мономерной молекуле. Растущие цепи обрываются, захватывая электрон, высвободившийся в процессе ионизации.

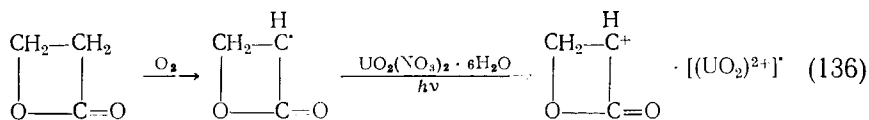


б. Облучение комплекса с переносом заряда мономер — катализатор

Фотосенсибилизированная полимеризация N-ВК в присутствии хлор-аурата натрия ранее объяснялась фотовосстановлением Au^{3+} до Au^{2+} , причем последний затем действует как активный агент в иницировании полимеризации, которая развивается по катионному механизму³¹. Когда нитробензольный раствор $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ облучают в течение нескольких минут с последующим добавлением мономера, полимеризация протекает быстро, указывая, что присутствие N-ВК не является необходимым для образования активного иницирующего агента³¹.

Когда раствор N-ВК в нитробензоле выдерживается при 30° в темноте 100 часов в отсутствие инициатора, выход полимера меньше 1%. Когда система подвергается фотооблучению на воздухе при 30°, имеет место спонтанная полимеризация и выход составляет 55% после 2 часов и 75% после 4 часов. Молекулярный вес при 55%-ном превращении 56 000. Полимеризация в нитробензоле на воздухе не ингибируется дифенилпикрилгидразилом, и, как считают, включает фотосенсибилизацию КПЗ N-ВК — нитробензол³¹, т. е. фотоиницируемый электронный перенос от мономера к акцептору электронов, причем результирующий КР развивает цепь по катионному механизму.

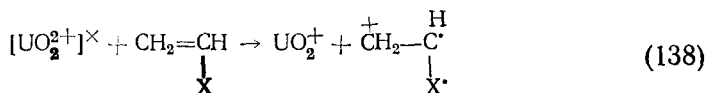
Облучение раствора N-ВК и чистого *p*-хлоранила в бензоле при 5° в области адсорбции КПЗ (500-W, ксеноновая лампа) приводит к увеличению выхода полимера по сравнению с реакцией, проводимой в темноте, указывая тем самым, что механизм, включающий КПЗ, является действенным. Образование КПЗ можно легко обнаружить в адсорбционном спектре смеси β-пропиолактона и азотнокислого уранила¹¹⁹. Фотоиндуцируемая полимеризация (50-W вольфрамовая лампа без светофильтра $\lambda < 500 \text{ Å}$) протекает легко на воздухе, причем скорость возрастает линейно как функция содержания кислорода в атмосфере. Полимеризация ингибируется дифенилпикрилгидразилом и бензохиноном, которые являются акцепторами радикалов, и при добавлении этанола, ацетона и диэтилового эфира, препятствующих образованию комплекса. Таким образом, очевидно, что при полимеризации, протекающей через КПЗ, сольватационные эффекты играют главную роль, в том смысле, что растворители могут действовать как компоненты комплекса или могут конкурировать и препятствовать образованию комплекса. В указанной катионной полимеризации β-пропиолактона радикальные ингибиторы, очевидно, взаимодействуют с промежуточными радикальными образованиями, возможно перекисями, образовавшимися из кислорода, необходимого для полимеризации. Комплекс в этой реакции, по-видимому, образуется в результате переноса электрона от радикального участка, образованного при окислительной атаке лактона нитратом уранила.



В подобных условиях нитрат уранила действует как фотосенсибилизатор в полимеризации других лактонов, например, ϵ -капролактона, $\beta\beta$ -диметил- β -пропиолактона, и diketена так же как и циклических эфиров, например триоксана и тетраоксана ¹¹⁹.

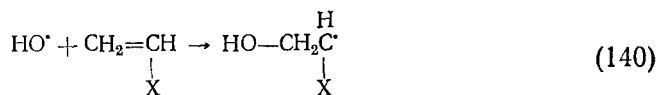
В отличие от катионной полимеризации β -пропиолактона, инициируемой фотооблучением КПЗ (лактон — азотнокислый уранил) в присутствии кислорода ¹¹⁹, радикальная полимеризация мономеров-акцепторов, таких как метилметакрилат, метилакрилат, акрилонитрил, акриламид, и метакриламид инициируется солями уранила, ванадила и молибденила.

Предполагают, что фотоиницируемая полимеризация метилметакрилата, метилакрилата и акрилонитрила при освещении с $\lambda = 365, 313, 405$, и 436 мкм в водной среде в присутствии перхлората уранила протекает через радикалы, образующиеся в виде ион-радикалов в результате электронного переноса от мономера к возбужденным уранил-ионам во вторичной реакции в темноте.



При облучении (дуговая ртутная лампа $\lambda > 300$ мкм) водного раствора метилметакрилата при 30° в присутствии солей уранила (ацетат, нитрат, или хлорид) или солей ванадила (сульфат или хлорид) при $\text{pH} > 2,5$ образуется полимер, содержащий в среднем две гидроксильные концевые группы на цепь. Когда $\text{pH} < 2,5$ фотооблучение в присутствии солей уранила и ванадила, так же как и хлористого молибденила, дает полимерную цепь, содержащую в среднем менее 0,3 концевых гидроксильных групп ¹²¹.

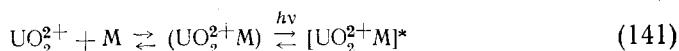
Результаты при высоком pH объясняются гидролизом уранилового иона до $(\text{UO}_2)^{2+}\text{OH}$ и аналогичных образований, с последующим фотоиницируемым переносом электрона внутри парного комплекса уранил-иона, с образованием гидроксильных радикалов, которые являются иницирующими цепь агентами.



При низком pH гидролиз уранил-иона незначителен и фотооблучение приводит к возбуждению свободного уранил-иона. Радикал-ионы, образовавшиеся при переносе электрона от мономера к возбужденному уранил-иону, инициируют радикальную полимеризацию, как показано в уравнениях (137), (138); следствием чего является отсутствие концевых групп в цепи. Подобный механизм предполагается и в случае солей ванадила и молибденила ¹³¹.

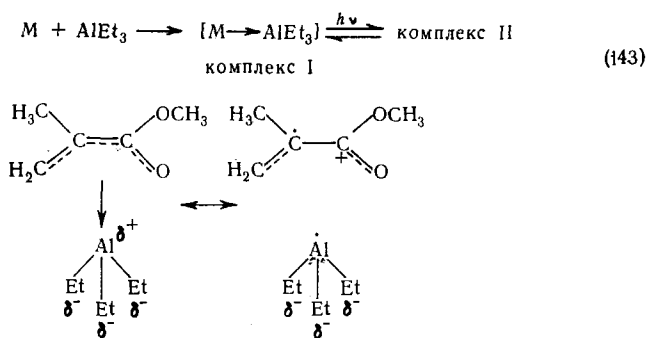
Монохроматическое фотооблучение (250-W ртутная лампа высокого давления с $\lambda = 405$ или 436 мкм и 125-W ультрафиолетовая лампа с $\lambda = 365$ мкм) акриламида и метакриламида в гомогенном растворе водной хлорной кислоты при pH 0—2 в присутствии перхлората уранила приводит к полимеризации, которая, очевидно, протекает по радикальному механизму ¹²². Основная фотохимическая реакция, по-видимому, заключается в возбуждении фоточувствительной группы, образованной

при взаимодействии уранил-иона и мономера. Возбужденная группа диссоциирует мономолекулярно и энергия переходит скорее к мономеру, чем электрон от мономера¹²⁰, и образуются свободно-радикальные агенты из мономера:

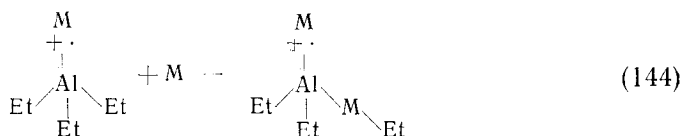


Полимеризация метилметакрилата и метилакрилата с триэтилалюминием в толуоле при $-20-0^\circ$, как было показано, является фотохимической реакцией, в которой инициатор представляет собой желтый комплекс, образованный между мономером и триэтилалюминием¹²³. При постоянном освещении (100-W вольфрамовая лампа), молекулярный вес полимера возрастает с увеличением конверсии. При молярном соотношении 1:1 в смеси метилметакрилата и стирола происходит полимеризация с высокой конверсией в толуоле при 0° с образованием 60/40 метилметакрилат/стирол полимерной композиции.

Предполагаемый механизм полимеризации включает в себя первоначальный комплекс, который фотовозбуждается, давая второй комплекс. Эти два комплекса можно представить как низшее и высшее состояния комплекса с переносом заряда.



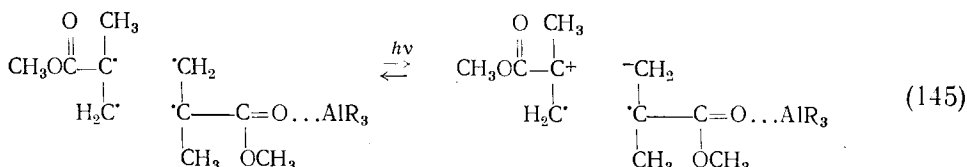
Развитие цепи преимущественно протекает по анионному механизму включающему внедрение мономера по связи Al — этил¹²³.



Механизм, аналогичный механизму, предполагаемому в случае полимеризации полярных мономеров, активируемой галогенидами металлов, применим к системам, содержащим алюминийалкилы. Полярные мономеры, такие как метилметакрилат, акрилонитрил и винилацетат полимеризуются при низких температурах с использованием комбинаций алкилов алюминия и ацильных перекисей¹²⁴. Предполагаемый механизм полимеризации включает взаимодействие основания Льюиса [полярный мономер и (или) перекись бензоила] и кислоты Льюиса (AlEt_3), т. е. донорно-акцепторное взаимодействие, где донорная карбоксильная группа комплексуется с акцепторной AlR_3 . Хотя комплекс мономер — AlR_3 ,

вероятно, реагирует с перекисью, образуя промежуточное соединение, распадающееся на свободные радикалы, которые ответственны за свободно-радикальную полимеризацию полярного мономера, КПЗ, возможно, все же образуются промежуточно, как при перекисной, так и фотоинициируемой полимеризации.

Комплексование AlR_3 с метилметакрилатом превращает последний в сильный акцептор электронов, который теперь в состоянии комплексоваться с незакомплексованным мономером, образуя КПЗ.



Реакция электронного переноса происходит под действием фотооблучения. Раскрытие комплекса $[\text{M}^+\dots\text{M}\dots\text{AlR}_3]$ может быть также катализировано освещением. Мономерный или димерный комплекс, т. е. $[\text{D}^+\dots\text{A}]$, $\text{D}-\text{A}^{\cdot}$ или $+\text{D}-\text{A}^{\cdot}$ являются агентами, которые присоединяются к концу растущей цепи. Возрастание молекулярного веса полимера с конверсией было отмечено при изучении ряда других реакций полимеризации, включающих донорно-акцепторное взаимодействие, например бициклопентан — двуокись серы⁵⁹ и стирол — метилметакрилат...
... $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ ¹⁶.

Высокое содержание метилметакрилата (ММА) в полимере, полученном при сополимеризации со стиролом (S) является результатом сополимеризации $[\text{S}^+\dots\text{MMA}\dots\text{AlR}_3]$ комплекса с $[\text{MMA}^+\dots\text{MMA}\dots\text{AlR}_3]$ комплексом.

* * *

Степень участия реакций одноэлектронного переноса в полимеризации ясно показана настоящим обзором. Истинная степень участия реакций одноэлектронного переноса значительно больше, так как этот обзор ограничен вопросом инициирования через КР мономера.

Показано, что КР мономера, способный инициировать полимеризацию, образуется при помощи одноэлектронного переноса от мономера к следующим субстратам; 1) органические акцепторы электронов, 2) соли металлов, 3) другие органические акцепторы, 4) катионы, 5) катион-радикалы, 6) катионы солей, и 7) радикалы.

Далее показано, что под действием ионизирующего облучения мономер может испускать электрон, становясь мономерным КР, инициирующим полимеризацию. Кроме того, КПЗ мономер — катализатор может подвергаться реакции одноэлектронного переноса с образованием КР мономера.

Стадия развития цепи реакций полимеризации, инициируемая КР, зависит от природы мономера и среды, т. е. растворителя и температуры. Таким образом, распространение цепи может протекать через катионы, т. е. монокатионы или дикатионы, радикалы или катионы и радикалы. В некоторых случаях предполагают, что свободные катионы или радикалы не могут существовать в течение всего процесса полимеризации, но могут быть получены в переходном состоянии, которое включает конец полимерной цепи, мономер и акцептор электронов. Это могло бы послужить объяснением механизмов по катионному типу и по радикальному типу, отмеченных во многих рассмотренных реакциях, кото-

рые, однако, являются нечувствительными к ингибиторам для обычных катионных или радикальных реакций полимеризации.

Несмотря на то, что большинство рассмотренных реакций описывают винильные мономеры, существует ряд циклических мономеров, которые подвергаются реакциям одноэлектронного переноса, что позволяет предположить, что мы едва лишь наметили область методов инициирования реакций полимеризации мономеров включая соединения, которые до сих пор не удалось заполимеризовать.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Scott, G. A. Miller, M. M. Labes, Tetrahedron Letters, **17**, 1073 (1963).
2. L. P. Ellinger, Chem. a. Ind., **1963**, 1982.
3. L. P. Ellinger, Polymer, **5**, 559 (1964).
4. H. Nomori, M. Hatano and S. Kambara, J. Polymer Sci., **4B**, 261 (1966).
5. H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, Там же, **4B**, 623 (1966).
6. J. Pác, P. H. Plesch, Polymer, **8**, 237 (1967).
7. L. P. Ellinger, Там же, **6**, 549 (1965).
8. G. F. Solomon, M. Dimonie, M. Tomesen, Macromol. Chem., **56**, 1 (1962).
9. T. Natsuume, Y. Akana, K. Tanabe, M. Fujimatsu, M. Shimizu, Y. Shiota, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Chem. Commun., **1969**, 189.
10. T. Natsuume, Y. Shiota, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Там же, **1969**, 289.
11. L. P. Ellinger, в книге Advan. Macromol. Chem., W. M. Pasika, Ed., **1**, 169 (1968).
12. S. Penczek, J. Jagur-Grodzinski, M. Swarc, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2174 (1968).
13. K. Tsuji, K. Takakura, M. Nishii, K. K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A4**, 2028 (1966).
14. N. G. Gaylord, A. Takahashi, Paper presented at 155th Meeting Amer. Chem. Soc., San Francisco, Calif., April 1968; Abstracts of Papers, p. L69; Advan. Chem. Ser., (в печати).
15. N. G. Gaylord, A. Takahashi, J. Polymer Sci., **B6**, 743 (1968).
16. N. G. Gaylord, H. Antropiusova, Там же, **B7**, **B8**, 183 (1970).
17. P. B. Ayscough, A. K. Roy, R. G. Groce, S. Minari, Там же, **A1**, 6, 1307 (1968).
18. H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, E. H. Carlson, V. L. Folt, H. J. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt, H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1669 (1956).
19. K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B2**, 861 (1964).
20. J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2210, 2216 (1962).
21. H. Noguchi, S. Kambara, J. Polymer Sci., **B3**, 271 (1965).
22. S. Tazuke, T. B. Tjoa, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A1**, 5, 1911 (1967).
23. M. Biswas, I. Kar, Indian J. Chem., **5**, 119 (1967).
24. O. F. Solomon, N. Cobianu, D. S. Vasilescu, C. Boghina, J. Polymer Sci., **B6**, 551 (1968).
25. S. Tazuke, K. Nakagawa, E. Okamura, Там же, **B3**, 923 (1965).
26. C. H. Wang, Chem. a. Ind., **1964**, 751.
27. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, Yang Shih-lin, Chem. a. Ind., **1965**, 769.
28. McKinley, J. V. Grawford, J. M. Wang, J. Org. Chem., **31**, 1963 (1966).
29. B. E. Fleischfresser, W. J. Chang, J. M. Pearson, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2172 (1968).
30. S. Tazuke, M. Asai, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A1**, 6, 1809 (1968).
31. S. Tazuke, M. Asai, S. Ikeda, S. Okamura, Там же, **B5**, 453 (1967).
32. C. H. Wang, Chem. a. Ind., **1964**, 751.
33. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A1**, 141 (1966).
34. S. Tazuke, S. Okamura, Там же, **B3**, 135 (1965).
35. S. Tazuke, T. Okada, S. Okamura, Makromol. Chem., **115**, 213 (1968).
36. S. Tazuke, N. Sato and S. Okamura, J. Polymer Sci., **A1**, 2461 (1966).
37. S. Tazuke, S. Okamura, Там же, **A1**, 1083 (1967).
38. S. Tazuke, S. Okamura, Там же, **B5**, 95 (1967).
39. S. Tazuke, K. Tsuji, T. Yonezawa, S. Okamura, J. Phys. Chem., **71**, 2957 (1967).

40. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. J. Johnson, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **241**, 364 (1957).
41. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *J. Polymer Sci.*, **29**, 355 (1958).
42. F. A. Bovey, Там же, **47**, 480 (1960).
43. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Zubov, *Высокомолекулярное соединение*, **2**, 765 (1960).
44. J. Parrod, H. Monteiro, *C. r.*, **251**, 2026 (1960).
45. M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada, *Makromol. Chem.*, **65**, 180 (1963).
46. M. Imoto, T. Otsu, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 310 (1963).
47. M. Imoto, T. Otsu, K. Murata, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **66**, 1900 (1963).
48. M. Imoto, T. Otsu, M. Nakabayashi, *Makromol. Chem.*, **65**, 194 (1963).
49. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Там же, **65**, 174 (1963).
50. J. C. Arthur, мл. F. A. Blovin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2813 (1964).
51. H. Sumitomo, K. Kobayashi, Y. Hachihama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 1958 (1964).
52. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, *Nature*, **209**, 2929 (1966).
53. T. Otsu, B. Yamada, M. Imoto, *J. Makromol. Sci. (Ser. Chem.)* **A1**, 61 (1966).
54. V. P. Zubov, M. B. Lachinov, V. B. Golubev, V. P. Kulikova, V. A. Кабанов, L. S. Polak, V. A. Kargin, *J. Polymer Sci.*, **C23**, 147 (1967).
55. В. П. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Zubov, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, *Высокомолекулярное соединение*, **9**, 299 (1967).
56. W. M. Fettes, F. O. Davis, в книге *Polyesters, Part III. Polyalkenes Sulfides and Other Polyethers*, N. G. Gaylord, Ed., Intersc., N. Y., 1962, гл. XV, стр. 225.
57. R. M. Thomas, W. J. Sparks (to Esso Research and Engineering Co), Ам. пат. 2373067 (April 33, 1945); *C. A.*, **40**, P20. 30⁸ (1946).
58. F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.*, **46**, 191 (1950).
59. N. L. Zutty, C. W. Wilson III, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Whitworth, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2781 (1965).
60. N. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3504 (1961).
61. H. Schnecko, *Makromol. Chem.*, **111**, 158 (1968).
62. H. Schnecko, Там же, **111**, 146 (1968).
63. S. Fujioka, T. Ichimura, Y. Shinohara, K. Hayashi, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1109 (1968).
64. G. Bier, G. Messwarb, E. Nolken, M. Lederer, W. Eichhorn, K. Hofmann, *Angew. Chem.*, **74**, 977 (1962).
65. W. S. Anderson, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2693 (1967).
66. J. P. Hermans, C. Smets, Там же, **A3**, 3175 (1965).
67. K. Saito, T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **117**, 86 (1968).
68. K. S. Minsker, Y. A. Angalov, G. A. Razuvaev, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1489 (1967).
69. Badische Anilin u. Soda-Fabrik A. G., Англ. пат. 739, 438 (1955), *C. A.*, **50**, 17532c (1956).
70. A. Chapiro, G. Hardy, *J. Chim. Phys.*, **59**, 993 (1962).
71. J. W. Breitenbach, C. Srna, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 263 (1963).
72. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, Там же, **B2**, 685 (1964).
73. H. Scott, J. P. Konen, M. M. Labes, Там же, **B2**, 689 (1964).
74. R. A. Meyers, E. M. Christman Там же, **A1**, 945 (1968).
75. O. F. Solomon, N. Cobianu, V. Kucinski, *Makromol. Chem.*, **89**, 171 (1965).
76. D. D. Eley, в книге *Chemistry of Cationic Polymerization*, P. H. Plesch, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1963, стр. 385.
77. M. Szwarc, *Polymer Preprints*, **7**, 11 (1966).
78. K. Tsuji, Y. Imanishi, K. Hayashi, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 449 (1967).
79. T. Nagai, T. Miyazaki, N. Tokura, Там же, **B6**, 345 (1968).
80. W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **212**, 66 (1952).
81. W. G. Bard, Там же, *Ser. A*, **212**, 177 (1952).
82. N. Tokura, M. Matsuda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 501 (1961).
83. T. Nagai, T. Niyazaki, Y. Sonoyama, N. Tokura, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3087 (1968).
84. N. Tokura, M. Matsuda, C. Ogawa, Там же, **A1**, 2965 (1963).
85. P. Ghosh, K. F. O'Driscoll, Там же, **B4**, 519 (1966).
86. P. Ghosh, K. F. O'Driscoll, *J. Makromol. Sci. (Ser. Chem.)*, **A1**, 1393 (1967).
87. D. D. Eley, J. Saunders, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1672.
88. D. D. Eley, F. L. Isack and C. H. Rochester, Там же, **1968**, A, 872.
89. N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, J. Vodehnal, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 641 (1963).
90. N. G. Gaylord, I. Kossler, H. Stolka, Y. Vodehnal, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3969 (1964).

91. I. Kossler, M. Stolka, K. Mach, Там же, **C4**, 977 (1964).
92. B. Matyska, K. Mach, J. Vodehnal, I. Kossler, Collection Czech. Chem. Commun., **30**, 2569 (1965).
93. H. Krauserova, K. Mach, B. Matyska, I. Kossler, J. Polymer Sci., **C16**, 469 (1967).
94. N. G. Gaylord, B. Matyska, K. Mach, J. Vodehnal, Там же, **A1**, 2493 (1966).
95. B. Matyska, E. Drohoradova, M. Krivanek, Там же, **A3**, 3671 (1965).
96. V. Stepan, J. Vodehnal, I. Kossler, N. G. Gaylord, Там же, **A1**, 503 (1967).
97. N. G. Gaylord, I. Kossler, B. Matyska, K. Mach, Там же, **A1**, 125 (1968).
98. N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, J. Makromol. Sci. (Ser. Chem.), **A2**, 421 (1968).
99. N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, J. Makromol. Sci. (Ser. Chem.), **A2**, 1105 (1968).
100. M. Taniguchi, N. Kawabata, J. Furukawa, J. Polymer Sci., **B5**, 1025 (1967).
101. N. G. Gaylord, M. Svestka, Там же, **B7**, 55 (1969).
102. N. G. Gaylord, M. Stolka, V. Stepan, I. Kossler, Там же, **C23**, 317 (1968).
103. N. Yamada, K. Shimasa, T. Havashi, Там же, **B4**, 477 (1966).
104. N. G. Gaylord, B. Matyska, I. Kossler, H. Krauserova, Там же, **C24**, 277 (1968).
105. C. E. H. Bawn, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Proc. Chem. Soc., **1964**, 391.
106. C. E. H. Bawn, F. A. Bell, A. Ledwith, Chem. Commun., **1968**, 599.
107. N. Tokura, T. Nagai, Y. Sonoyama, Tetrahedron Letters, **1965**, 1145.
108. C. E. H. Bawn, R. Carruthers, A. Ledwith, Chem. Commun., **1965**, 522.
109. J. W. Breitenbach, Ch. Srna, Pure Appl. Chem., **4**, 245 (1962).
110. B. L. Funt, Makromol. Rev., **1**, 35 (1967).
111. K. Tsuji, H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, P. Polymer Sci., **5**, 313 (1967).
112. K. Hayashi, and S. Okamura, Там же, **C22**, 15 (1968).
113. O. Edlund, P.-O. Kinell, A. Shimizu, Там же, **B6**, 133 (1968).
114. C. D. Wagner, J. Phys. Chem., **66**, 1158 (1962).
115. P. C. Chang, N. C. Yang, C. D. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2060 (1959).
116. C. D. Wagner, Trans. Faraday Soc., **64**, 163 (1968).
117. Y. Tabata, Y. Fujita, K. Oshima, J. Polymer Sci., **B6**, 715 (1968).
118. J. J. Sparapany, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1357 (1966).
119. M. Sakamoto, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B3**, 205 (1965).
120. V. Mahadevan, M. Santappa, Там же, **50**, 361 (1961).
121. D. Premanick, M. K. Saha, Indian J. Chem., **4**, 203 (1966).
122. K. Venkatarao, M. Santappa, J. Polymer Sci., **A1**, 637 (1967).
123. P. E. M. Allen, B. A. Casey, European Polymer J., **2**, 9 (1966).
124. E. B. Milovskaya, T. G. Zhuravleva, L. V. Zamoyskaya, J. Polymer Sci., **C16**, 899 (1966).

Фирма Гейлорда, Ньюарк,
Штат Нью-Джерси, США