

УДК 546.4 : 66.095.264

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ КАК ИНИЦИАТОРЫ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ

Арест-Якубович А. А.

Обобщены данные о каталитической активности и стереоспецифичности щелочноземельных металлов в процессах полимеризации и сополимеризации ненасыщенных мономеров; рассмотрены вопросы о природе активных центров, кинетике и механизме этих процессов. Кратко изложены основные методы синтеза инициаторов анионной полимеризации, содержащих соединения щелочноземельных металлов, а также отмечены наиболее вероятные ближайшие перспективы практического применения этих соединений в процессах полимеризации.

Библиография — 173 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1141
II. Основные методы синтеза инициаторов полимеризации на основе щелочно-земельных металлов	1142
III. Каталитическая активность и стереоспецифичность щелочноземельных металлов в процессах полимеризации	1146
IV. Исследования кинетики и механизма процессов полимеризации в системах с двухвалентными противоионами	1154

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые публикации о способности литийорганических соединений инициировать образование *цис*-1,4-полиизопрена, близкого по строению и свойствам к натуральному каучуку [1,2], и начатый примерно в то же время цикл работ Шварца, в которых впервые было обращено внимание на ряд необычных и интересных свойств живущих полимеров [3—5], стимулировали резкое повышение интереса к процессам анионной полимеризации. За последние два десятилетия достигнут большой прогресс как в области теории процессов, инициируемых щелочными металлами, так и их реализации на практике, благодаря чему они находят сегодня широкое промышленное применение в производстве различных синтетических полимерных материалов [6]. Исследования процессов с участием щелочноземельных металлов до последнего времени развивались гораздо медленнее, что в значительной мере было обусловлено трудностями при синтезе соответствующих инициаторов полимеризации.

Первые систематические работы в этой области [7, 8] были проведены с применением кальцийорганических соединений как более доступных в то время, однако впоследствии наибольшее внимание было привлечено к соединениям бария, которые обнаружили интересные каталитические свойства в процессах полимеризации и сополимеризации диеновых мономеров [9—12]. К настоящему времени получено достаточно материала, чтобы можно было сформулировать некоторые общие закономерности в этой новой, самостоятельной области теории анион-

ной полимеризации и выявить наиболее перспективные с практической точки зрения направления.

Данная работа посвящена процессам полимеризации ненасыщенных мономеров, инициированным кальцием, стронцием, барием и их соединениями. Соединения магния привлекаются только в тех случаях, где это необходимо для сравнения и цитирования принципиально новых результатов, не охваченных предыдущими обзорами [13, 14].

Обзор начинается с краткой характеристики методов синтеза основных применяемых в настоящее время инициаторов полимеризации, содержащих соединения щелочноземельных металлов, поскольку большинство этих сведений получено в последнее время и не вошло в известные монографии по синтезу металлоорганических соединений [15, 16].

II. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Синтез металлоорганических соединений, как правило, значительно легче протекает в присутствии электронодонорных растворителей; в то же время во многих случаях присутствия даже каталитических количеств полярных соединений достаточно для заметного изменения характера процессов анионной полимеризации, а также структуры и свойств полученных полимеров [17—19]. Поэтому для химиков, исследующих закономерности процессов полимеризации, характерно стремление проводить синтез инициатора в том же растворителе, в котором должна проходить последующая полимеризация. Исследователи, работающие в области полимеризации диеновых мономеров, особый интерес проявляют к углеводородным растворителям, которые наиболее перспективны с практической точки зрения как вследствие свойств образующихся при этом полимеров, так и по причинам технико-экономического характера.

1. Реакции переноса электрона к углеводородам

В реакциях переноса электрона к ароматическим соединениям щелочноземельные металлы значительно менее активны, чем щелочные. Только в полярных растворителях с высокой сольватирующей способностью, таких как гексаметилфосфортриамид (ГМФТ), они сравнительно легко образуют соединения с дифенилом, нафталином, антраценом, 1,1-дифенилэтиленом и другими подобными соединениями [20—22]. В реакциях этого типа кальций значительно менее активен, чем магний и барий [22, 23], что, как и в случае щелочных металлов [18, 24], объясняется конкуренцией двух основных факторов, определяющих активность металлов в этих процессах (склонности к отдаче электронов и выигрыша энергии сольватации катиона), которые изменяются в пределах группы в противоположных направлениях.

В эфирных растворителях со щелочноземельными металлами из ароматических соединений реагируют только высшие конденсированные углеводороды (тетрацен, перилен) с образованием плохо растворимых и малоактивных в процессах полимеризации анион-радикалов и ди-анионов [23, 25]. Значительно легче протекает присоединение бария к неполимеризующимся 1,1-дизамещенным винилароматическим соединениям — 1,1-дифенилэтилену (ДФЭ) или α -метилстиролу [10, 26—28]. Подобно хорошо изученным соединениям щелочных металлов [18], полученные продукты имеют, по-видимому, строение бариевых солей ди-анионов, димера ДФЭ — Ba^+ , $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^-$, Ba^+

(Ba — эквивалент бария) или олигомера α -метилстирола. Недавно описано также получение аналогичного бариевого производного олигомерных дианионов стирола (степень полимеризации от 2 до 5) [29], однако в этом случае для предотвращения гомополимеризации стирола требуется применение особых методических приемов.

Образование всех этих продуктов проходит через стадию рекомбинации первичных мономерных анион-радикалов [18], что обуславливает бифункциональность полученных соединений, а также существенно повышает их выход, несмотря на относительно низкое сродство к электрону исходных углеводородов.

В недавнем сообщении [30] указывается, что в зависимости от условий реакции бария с α -метилстиролом в среде ТГФ образуются либо дианионы указанного выше типа, либо продукты, имеющие только один активный конец. Поскольку ранее в подобных системах одноконцевые продукты никогда не наблюдались и пути их образования непонятны, пока неясно, является ли их появление специфической особенностью бария или оно связано с какими-то погрешностями методики.

бис-1,1,4,4-Тетрафенилбутилбарий (ТФБ-Ва) охарактеризован спектральными и кондуктометрическими методами [31—33] и вместе с его α -метилстирольным аналогом представляет сейчас, вероятно, наиболее простой (с точки зрения синтеза) и наиболее часто применяемый барий-органический инициатор полимеризации. Аналогичные вещества получены со стронцием [34, 35]; в случае кальция и магния в эфирных средах реакция с ДФЭ не протекает или протекает в очень незначительной степени [23, 26].

К этому же типу реакций, по-видимому, следует отнести реакцию щелочноземельных металлов с соединениями ряда гексаарилэтана, которая легко идет в ТГФ при комнатной температуре и приводит к образованию *бис*-триарилметильных производных соответствующих металлов [36, 37]. В среде ТГФ получены также продукты присоединения кальция, стронция и бария к бензофенону (кетилы) [38, 39], которые инициируют полимеризацию акрилатов [39], но, по-видимому, неактивны в полимеризации углеводородных мономеров [40].

Недавно было показано¹, что гексафенилэтан в среде ароматических углеводородов при 50—80°С реагирует с металлическими барием и стронцием с образованием соответствующих *бис*-трифенилметильных производных, растворимых в реакционной среде. Это первый известный пример синтеза полностью замещенных соединений щелочноземельных металлов в отсутствие сольватирующих веществ.

2. Реакция с галогенуглеводородами

Именно с помощью этой реакции были впервые получены органические производные щелочноземельных металлов — фенилкальциййодид в 1905 г. [41], фенилбариййодид — в 1927 г. [42], однако после первых констатаций трудностей синтеза и малой перспективности полученных продуктов в препаративной химии в сравнении с реактивами Гриньяра интерес к этой реакции надолго угас и вновь возродился лишь в 1960-х годах [43] (достаточно полное освещение истории и современных достижений этого метода можно найти в работе [44]). К настоящему времени опубликовано довольно много работ по синтезу соединений типа RCaX (X — чаще йод, реже бром или хлор) в среде ТГФ или диэтилового эфира [45—50]. При применении особо чистого металла реакция

¹ Нахманович Б. И., Кристалльный Э. В., Басова Р. В., Байдакова З. М., Арест-Якубович А. А. ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 264.

может протекать и в углеводородной среде [51] (правда, в этом случае образуются нерастворимые продукты, что затрудняет их дальнейшее применение). Имеются сообщения о получении этим методом (в эфирных средах) соединений стронция [36, 52—54] и бария [36, 52, 53, 55]. С барием и стронцием осуществить синтез в углеводородной среде не удалось, однако описано получение соединений кальция, стронция и бария путем совместной конденсации паров металла и алкилгалогенида на охлаждаемой поверхности в отсутствие растворителя [53].

Получаемые по этой реакции вещества представляют собой смеси полностью и неполностью замещенных продуктов ($R_2M + RMX$), состав которых зависит как от природы алкилгалогенида, так и от условий реакции [8, 50, 56]. В целом данный метод, являющийся основным для получения литиевых инициаторов в случае щелочноземельных металлов, заметного распространения при синтезе полимеров пока не получил.

3. Биметаллические соединения

Щелочноземельные металлы при реакции с избытком диэтилцинка в среде бензола [57] довольно легко образуют биметаллические комплексы общей формулы $MZn(C_2H_5)_4$. Такие соединения использовались Фурукавой и сотр. для полимеризации некоторых полярных мономеров [58, 59], однако, вследствие сложного состава и нерастворимости, их активность была мала. В начале 70-х годов вновь появился интерес к барийцинкорганическим соединениям в связи с тем, что у них были обнаружены интересные каталитические свойства в полимеризации и сополимеризации диенов [9, 11, 12, 60]. Найдены способы получения углеводородорастворимых инициаторов, которые легко отделяются от избытка металла и других примесей путем проведения синтеза в присутствии ДФЭ [61] или путем замены диэтилцинка дибутилцинком [12, 62] (в последнем случае есть основания полагать, что синтез инициатора проводят в среде диэтилового эфира [63]). Возможности более широкого применения этих соединений, по-видимому, зависят от степени доступности цинкалкилов.

В последнее время внимание привлекли аналогичные комплексы алюминия общей формулы $M(AlR_4)_2$, которые образуются при реакции триалкилалюминия со щелочноземельными металлами [61, 64] или их алколатами [65, 66]. Эти соединения хорошо растворимы в бензоле и также обладают способностью вызывать полимеризацию углеводородных мономеров, хотя их активность значительно ниже активности цинковых комплексов [61].

4. Другие методы

Полностью замещенные органические производные кальция, стронция и бария легко образуются в среде ТГФ из соответствующих соединений ртути [67—70], а также (в более жестких условиях) свинца [71] и олова [72]. Наиболее полно реакции ртутьорганического синтеза, а также свойства выделенных соединений, включая ИК-, УФ- и ЯМР-спектры некоторых веществ, охарактеризованы в патентах фирмы Dow Chemical [68], отмечается, что более легко могут быть получены соединения, содержащие радикалы с сопряженными связями (аллил, фенил, бензил, инден и т. д.).

Описано металлизирование углеводородов с подвижным атомом водорода, таких как флуорен, трифенилметан, инден, циклопентадиен, фенилацетилен, действием щелочноземельных металлов в средах с высокой сольватирующей способностью (жидкий аммиак [73, 74], ГМФТ

[75], ДМЭ [75], монометиламин [76]). Флуоренилстронций [77, 78] и флуоренилбарий [78—81] получали также путем металлизации флуорена 1,1,4,4-тетрафенилбутильными производными соответствующих металлов в среде ТГФ. Однако соединения с подвижным, легко замещаемым водородом (флуорен, циклопентадиен и т. п.) образуют стабильные карбанионы, мало активные в полимеризации углеводородных мономеров [18, 82, 83].

Сообщается [84], что кумилстронций и кумилбарий могут быть получены путем расщепления метилкумилового эфира дисперсиями соответствующих металлов в среде ТГФ.

Недавно обнаружено протекание реакций обмена между алкоголями бария и магний- и литийорганическими соединениями [85—87], подобных известным реакциям между литийалкилами и алкоголями натрия и калия [88]. Продукты реакции, по-видимому, содержат в различных соотношениях симметричные (R_2Ba) и несимметричные ($RBaOR'$) соединения, что существенно сказывается на их каталитических свойствах [86]. В патентной литературе описаны разнообразные системы подобного рода [89—91]; предлагаются также многочисленные многокомпонентные системы, представляющие собой различные сочетания из описанных выше вариантов (например, кальций — антрацен — триалкилалюминий [92]; ацетилацетонат бария или стронция — триалкилалюминий — алкиллитий [93]; алкоголят бария — алкоголят лития — триалкилалюминий [94]).

Таким образом, синтез органических производных щелочноземельных металлов в присутствии высокополярных растворителей, таких как ГМФТ, не представляет затруднений, однако образующиеся в этих условиях вещества по своим каталитическим свойствам практически не отличаются от более доступных соединений щелочных металлов. В эфирных растворителях (ТГФ, ДМЭ) наиболее просто получают соединения с двумя активными концами типа ТФБ — Ba и ТФБ — Sr. Наиболее надежным способом получения полностью замещенных соединений с углеводородными радикалами, имеющими один активный конец, является, по-видимому, реакция с соединениями ртуты или с гексафенилэтаном.

В углеводородных средах синтез полностью замещенных соединений (бис-трифенилметилбария и стронция), как указано выше, осуществлен только в последнее время. Поэтому авторы ряда работ [9, 95—97] использовали инициаторы, полученные в эфирных средах при удалении электронодонора в более или менее жестких условиях. Конечно, при таком методе всегда остается сомнение в полноте удаления растворителя. Возможность практически полного удаления ТГФ аналитически подтверждена пока только для соединений бария [98].

Следует отметить также, что, как показано во многих работах [51—53, 68, 87], низшие алкильные соединения щелочноземельных металлов при комнатной температуре термически нестойки, а также разлагаются под действием ТГФ и других эфирных растворителей. Дибензилбарий в среде ТГФ также подвергается постепенной дезактивации и изомеризации [70]. С другой стороны, соединения с разветвленными карбанионами ди- и трифенилметильного типа вполне устойчивы как в углеводородной, так и в эфирной средах [32]. Поэтому введение в реакционную систему 1,1-дифенилэтилена (иногда α -метилстирола) часто оказывается полезным приемом для повышения устойчивости и растворимости образующихся металлоорганических соединений [69, 85, 97].

III. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1. Общая характеристика

Первые исследования полимеризационных процессов с участием кальция, стронция и бария велись с применением в качестве инициаторов свободных металлов [99—105], однако в большинстве работ наблюдался значительный разброс данных. Впоследствии была получена удовлетворительная воспроизводимость результатов по структурам полимеров и составам сополимеров [10, 106, 107], но благодаря достигнутым успехам в синтезе соединений этих металлов в последнее время практически все работы проводятся в гомогенных условиях.

К настоящему времени описана иницируемая щелочноземельными металлами и их соединениями полимеризация большинства мономеров, способных к анионной полимеризации, т. е. ненасыщенных соединений, содержащих сопряженные двойные связи или полярные заместители, таких как диены, стирол, метилметакрилат (ММА). Сообщается о полимеризации акрилонитрила и винилхлорида под действием дисперсии бария [100] (в гомогенных условиях полимеризовать винилхлорид действием барийорганического инициатора не удалось [108]).

Под действием соединений магния хорошо полимеризуются мономеры с полярными боковыми группами [13, 14]; углеводородные мономеры реагируют только либо в присутствии таких сильных сольватирующих агентов, как ГМФТ [13, 21, 109, 110] или магниевые алкоголяты некоторых эфирспиртов, например метилцеллозольва или тетрагидрофурурилового спирта [111, 112], либо (с небольшой скоростью) при нагревании до 80—100° [113, 114].

Интересно отметить, что металлический магний, обладающий довольно высокой активностью в реакциях переноса электрона, в эфирных растворителях относительно легко реагирует с бутadiеном [115—117], изопреном [118], а также со стиролом и некоторыми другими ненасыщенными соединениями [119]. Поскольку перечисленные мономеры под действием образующихся магнийорганических соединений не полимеризуются, реакция останавливается на стадии первичных олигомерных продуктов и может быть использована для получения концентрированных растворов двухконцевых магнийорганических соединений.

В ранних работах, касающихся в основном полимеризации и сополимеризации ММА под действием дисперсий щелочноземельных металлов, высказывались сомнения в механизме этих процессов, в частности, предполагалось наличие наряду с анионным радикального процесса [106, 120—122]. Основными аргументами в пользу этого предположения являлись наличие некоторого количества стирола в его сополимере с ММА, а также отличие общих закономерностей стереорегулирования от найденных ранее для реакций со щелочными металлами. В связи с этим уместно отметить, что в случае щелочных металлов многократно была показана неприменимость пары стирол — ММА для установления механизма гетерогенных процессов, поскольку в этом случае иницирование полимеризации протекает преимущественно на стироле вследствие его значительно более прочной адсорбции на поверхности металла [18, 123]. В настоящее время анионный механизм процессов полимеризации, иницируемых щелочноземельными металлами, не вызывает сомнений, а наблюдающиеся (иногда весьма существенные) отличия от процессов со щелочными металлами отражают различия в свойствах активных центров с одно- и двухвалентными противоионами.

2. Стереоспецифичность щелочноземельных металлов

а) Диеновые мономеры

Наиболее полные и надежные сведения получены на примере полимеризации бутадиена. Найденные при этом закономерности (табл. 1) во многом отличаются от установленных ранее для щелочных металлов.

Углеводородная среда. Прежде всего видно, что в углеводородных средах металлы II группы обладают значительно большей способностью вызывать 1,4-присоединение бутадиеновых звеньев, чем соответствующие металлы I группы. Более того, по суммарному содержанию 1,4-звеньев полимеры бутадиена, образующиеся под действием всех щелочноземельных металлов, приближаются к полимерам, полученным под действием лития, который до сих пор занимал исключительное положение среди инициаторов анионной полимеризации; по способности к образованию *цис*-1,4-бутадиеновой структуры барий превосходит

ТАБЛИЦА 1

Структура полимеров бутадиена, образующихся под действием инициаторов на основе металлов I и II групп при комнатной температуре

Инициатор	Содержание звеньев, %			Ссылки
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2	
Углеводородная среда				
RLi	43	50	7	[17]
Na	23	45	32	[17]
K	16	49	35	[17]
Rb	7	31	62	[124]
Cs	6	35	59	[124]
R ₂ Mg—RMgI *	26—32	45—49	23—25	[114]
R ₂ Ca—RCaI **	18—39	48—72	7—13	[95]
CaZnR ₄	13	77	10	[12]
Ca(AlR ₄) ₂	15	80	5	[61]
R ₂ Sr **	27	64	9	[34]
SrZnR ₄	20	70	10	[12]
Ba	75—80	9—13	11	[10]
R ₂ Ba	60—70	20—30	10	[32]
BaZnR ₄ ***	18	76	6	[61]
Ba(AlR ₄) ₂	8	91	1	[61]
Ba(OR) ₂ +RLi	15—30	60—80	5—10	[86, 90, 125]
Ba(OR) ₂ +R ₂ Mg	15—30	60—80	5—10	[86, 90, 125]
Тетрагидрофуран				
RLi	7	7	86	[126]
RNa	5	16	79	[126]
RK, RCs	6—8	30—51	61—64	[126]
Mg	6****	39****	55****	[23]
R ₂ Ca—RCaI	12	17	71	[95]
R ₂ Sr	16	47	37	[34]
R ₂ Ba	28	50	22	[10]
Гексаметилфосфортриамид				
Li, Na, K	2—4	19—22	74—77	[109]
R ₂ Mg	4	16	80	[127]
Mg, Ca, Ba	4—7	19—22	74—77	[109]

* Температура 90—100° С.

** Инициатор получен в среде ТГФ или эфира с последующей откаткой растворителя.

*** Концентрация инициатора $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

**** Олигомер.

все остальные инициаторы на основе непреходных металлов, в том числе и литиевые (следует отметить, что при очень низких концентрациях активных центров, $\sim 10^5$ моль/л, содержание *цис*-1,4-звеньев в литийполибутадиене, полученном в алифатических растворителях, может достигать 80—85% [128]). Сообщается, однако, что при повышении температуры до 95° содержание *цис*-1,4-бутадиеновых звеньев в полимерах, полученных с участием бария, падает до 42% (при постоянном содержании 1,2-звеньев [129]); для сравнения можно отметить, что при полимеризации под действием лития содержание *цис*-1,4-звеньев почти не меняется в температурном интервале от -20° до 196° [130].

Повышенная координационная способность щелочноземельных металлов по сравнению со щелочными связана, несомненно, с наличием удвоенного заряда у противоионов и, тем самым, с их повышенной акцепторной способностью при близких величинах ионных радиусов. Однако повышенная способность бария к образованию *цис*-1,4-полибутадиена, хотя она была отмечена достаточно давно [10, 22] (а еще раньше была отмечена его способность к образованию изотактического полиметилметакрилата [120]), еще не получила достаточно строгого объяснения.

В последнее время появился ряд сообщений (преимущественно патентного характера) об образовании полибутадиена с преобладанием *транс*-1,4-структуры [86, 89—91, 125] под действием различных инициаторов, содержащих алкогольаты или другие кислородсодержащие соединения бария и алкильные производные лития или магния, между которыми, несомненно, протекают обменные реакции. Поскольку как соединения лития, так и полнозамещенные барийалкилы являются *цис*-регулирующими инициаторами полимеризации бутадиена, можно с большой степенью вероятности предположить, что ответственными за образование *транс*-1,4-структуры являются несимметричные соединения бария типа $\text{R}\text{BaOR}'$ [86, 87]. В общем плане исследование подобных несимметричных соединений представляет значительный интерес, поскольку возможность введения модифицирующих групп непосредственно в состав активного центра, что открывает широкие перспективы направленного воздействия на его каталитические свойства, является, по-видимому, наиболее важной принципиальной особенностью рассматриваемых систем, отсутствующей в случае одновалентных противоионов.

Данные по структурам полиизопрена (табл. 2) не дают четкой картины ввиду их большого разброса, по крайней мере частично связанного со сложностью анализа структуры этого полимера. Согласно этим данным, щелочноземельные металлы мало различаются между собой по стереоспецифичности в полимеризации изопрена; при попарном сравнении металлов I и II групп определенно прослеживается значительно более высокое содержание *цис*-1,4-звеньев в последнем случае, хотя, в отличие от полимеризации бутадиена, ни один из щелочноземельных металлов не достигает высокого уровня стереоспецифичности, характерного для соединений лития.

Влияние электронодоноров. При полимеризации бутадиена в среде ТГФ под действием металлов как I, так и II групп наблюдается закономерное снижение доли 1,2-звеньев с увеличением атомного веса металла (см. табл. 1), хорошо объясняемое уменьшением в этом же порядке склонности катионов к сольватации [17, 136]. Однако и в этом случае тяжелые щелочноземельные металлы (стронций и барий) отличаются от своих соседей в I группе резко повышенным содержанием 1,4-звеньев. Из растворителей эфирного типа только сильно сольватирующие мультидентатные агенты (ДМЭ, диэтиловый эфир диэтилен-

ТАБЛИЦА 2

Структура полимеров изопрена, образующихся под действием инициаторов на основе металлов I и II групп при комнатной температуре

Инициатор	Содержание звеньев, %				Ссылки
	цис-1,4	транс-1,4	3,4	1,2	
Углеводородная среда					
RLi	84—96	0—15	5—9	0	[131]
Na	0—4	12—46	51—77	6—11	[131]
K, Rb, Cs	0—20	40—55	32—40	7—9	[131]
R ₂ Mg—RMgI *	—	—	>95	—	[113]
Ca	72	0	28	0	[132]
R ₂ Ca—RCaI **	56	23	21	0	[7]
CaZnR ₄ ***	12	73	15	0	[132]
Sr	46—56	0—12	35—44	0	[99, 103, 105]
R ₂ Sr **	38	24	37	1	[34]
SrZnR ₄ ***	32	56	11	0	[132]
Ba	23—71	0—56	20—30	0	[99, 103, 105]
R ₂ Ba **	56	7	37	0	[133]
BaZnR ₄ ***	34	53	12	0	[132]
Тетрагидрофуран					
RLi	0	0	74	26	[134]
R ₂ Ca—RCaI ****	0	69	31	0	[7]
Sr	53	12	27	8	[103]
R ₂ Sr	23	22	51	4	[34]
Ba	44	24	20	11	[103]
Гексаметилфосфортриамид					
RLi	0	4	58	38	[127]
R ₂ Mg	0	8	57	35	[127]
R ₂ Ca	0	0	55	45	[135]

* Температура 90°.

** Инициатор получен в среде ТГФ или эфира с последующей откачкой растворителя.

*** Концентрация инициатора ~3·10⁻³ моль/л.

**** Полимеризация в среде диэтилового эфира.

гликоля) дают при полимеризации с бариевым противоионом характерное для анионной полимеризации преобладание 1,2-звеньев [10, 32, 129]. В высокополярном ГМФТ все металлы I и II групп дают полимеры практически одной и той же структуры. Структура полиизопрена в общем подчиняется тем же закономерностям; во всяком случае ясно видна тенденция к большей доле 1,4-звеньев в случае щелочноземельных металлов при полимеризации в среде ТГФ.

Малая склонность катионов щелочноземельных металлов к сольватации хорошо подтверждается и другими исследованиями. Так, показано [98], что при полимеризации бутадиена с ТФБ-Ва введение ТГФ до отношения ТГФ : Ва = 50 : 1 практически не влияет на структуру полимера; при больших количествах ТГФ начинается постепенный переход *цис*-1,4-звеньев в *транс*-1,4-звенья, а изменение доли 1,2-звеньев отмечается лишь при содержании ТГФ в растворе свыше 10 об. % [32, 129]. Для сравнения укажем, что в случае литиевых инициаторов резкий рост доли 1,2-звеньев начинается уже при отношении ТГФ : Li = 1 : 1 [137], а при 1 об. % ТГФ образуется полимер практически той же структуры, что и в чистом ТГФ [17].

Полимеризация под действием биметаллических комплексов. Смешанные соединения с цинк- или алюминийалкила-

ми независимо от природы щелочноземельного металла образуют полимеры бутадиена и изопрена с преимущественным содержанием *транс*-1,4-структуры (см. табл. 1, 2). Особенно высокой стереоспецифичностью отличаются барийалюминиевые комплексы, которые по суммарному содержанию 1,4-бутадиеновых звеньев сравнимы с наиболее стереоспецифичными катализаторами на основе переходных металлов. По общей скорости полимеризации барийцинкалкилы сравнимы с другими барийорганическими инициаторами [61, 97]. Активность барийалюминиевых инициаторов низка [61], однако в последнее время в серии патентов французской фирмы Michelin предложен ряд способов повышения их активности (почти без снижения стереоспецифичности) — путем введения электронодоноров [138], алколюлятов лития [139] или литийалкилов [140].

Из табл. 1 ясно видны значительные различия в структуре полибутадиена, образующегося на соединениях щелочноземельных металлов и на биметаллических комплексах, которые особенно велики в случае бария; следовательно, весь биметаллический комплекс принимает непосредственное участие в формировании растущей цепи. В этом отношении щелочноземельные металлы существенно отличаются от щелочных, для которых определено установлено, что введение диэтилцинка или триэтилалюминия влияет лишь на общую скорость полимеризации, но не на структуру полимеров (принимается, что в этом случае комплексы типа LiZnR_2 или LiAlR_2 неактивны, а полимеризация протекает лишь на не связанной в комплекс части инициатора [2, 61, 132, 141, 142]). Таким образом, системы на основе щелочноземельных металлов чувствительны не только к электронодонорным агентам, но и к электроноакцепторным. Это открывает новые возможности регулирования стереоспецифичности анионных инициаторов, неизвестные для щелочных металлов.

Для процессов, иницируемых металлцинкалками, характерна заметная зависимость структуры образующихся полимеров от концентрации инициатора. Снижение концентрации барийцинкалкила от $(3-5) \cdot 10^{-3}$ г-экв/л до $1 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л вызывает увеличение содержания *цис*-1,4-бутадиеновых звеньев с 18—21% до 55—60% с соответствующим снижением доли *транс*-1,4-звеньев (при постоянстве 1,2-структуры), что объясняется диссоциацией комплекса с выделением свободного барийалкила [61]. С другой стороны, для полимеризации изопрена под действием цинкалкильных комплексов кальция, стронция и бария в бензоле (правда, в другом интервале концентраций — от 10^{-1} до 10^{-3} моль/л) найдена обратная зависимость, т. е. при снижении концентрации инициатора наблюдался переход *цис*-1,4-звеньев в звенья *транс*-1,4 [132].

б) Акриловые мономеры

Эта группа мономеров изучена в значительно меньшей степени, чем диены. Сообщается [59], что кальций-, стронций- и барийцинктетраалкилы вызывают образование кристаллических полимеров изотактической структуры при полимеризации *изо*-, *втор*- и *трет*-бутилакрилатов и метакрилатов в среде толуола или эфира. При полимеризации ММА в среде толуола, как и при полимеризации диенов, ход изменения стереорегулирующего действия металлов I и II групп различен: в случае щелочных металлов наибольшее содержание изотактической структуры (до 80%) наблюдается у наиболее легкого металла — лития [143], в случае щелочноземельных — у наиболее тяжелого, бария (71%) [120]. В среде ТГФ со всеми щелочноземельными металлами образуются полимеры с преимущественным содержанием синдиотактической структуры [120].

Обнаружено [106], что полимеры ММА, полученные под действием дисперсий щелочноземельных металлов в присутствии стирола (который при этом не входит в цепь полимера), обогащены изотактической структурой по сравнению с полимерами, образующимися при полимеризации чистого ММА. Например, при полимеризации под действием кальция в толуоле содержание *изо*-триад повышается с 42 до 67%. Авторы работы [106] полагают, что структура полимера, полученного в присутствии стирола, характеризует собственно анионный процесс, в то время как в другом случае полимер обогащается синдиотактической структурой вследствие частичного наложения радикального процесса (другое возможное объяснение будет изложено в гл. IV).

3. Процессы сополимеризации

а) Составы сополимеров

Наиболее интенсивно изучалась сополимеризация бутадиена со стиролом, поскольку их сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев в полимерной цепи являются одним из основных видов массовых синтетических каучуков общего назначения, и в последние годы возник большой интерес к поиску катализаторов, обеспечивающих получение этих каучуков в условиях технологических процессов растворной полимеризации [6].

Из представленных в табл. 3 данных видно, что в среде ТГФ, как и со щелочными металлами, стирол оказывается значительно более реакционноспособным мономером, чем бутадиен. В углеводородной среде в присутствии инициаторов на основе кальция и стронция, как и с соединениями лития, сополимеры значительно обогащаются бутадиеном. В то же время в большинстве бариевых систем константы сополимеризации бутадиена и стирола близки. Интересно, что это свойство сохраняется у таких разных по своему строению соединений, как барийалкилы и барийцинктетраалкилы, несмотря на различие их стереорегулирующего действия. При этом существенно, что образующиеся сополимеры содержат значительно меньше 1,2-звеньев, чем при радикальной полимеризации (10% на BaR_2 и 5% на BaZnR_4 по сравнению с 20% в радикальном полимере [6]) и в отличие от модифицированных литиевых систем [144] не содержат микроблоков.

Таким образом, соединения бария являются единственным типом индивидуальных соединений, вызывающих образование сополимеров бутадиена и стирола со статистическим распределением мономерных звеньев в полимерной цепи при низком содержании винильных групп (натриевые инициаторы также обеспечивают близкие значения констант сополимеризации, но при содержании винильных групп свыше 30% [17]). При этом в зависимости от вида инициатора можно получать сополимер с преобладанием *цис*-1,4- (барийалкилы) или *транс*-1,4-звеньев (барийцинктетраалкилы или барийалюминийалкилы с модифицирующими добавками). Судя по приводимым в патентной литературе сведениям, оба типа сополимеров пригодны в качестве каучуков.

Другие сополимеризационные системы исследованы в меньшей степени, и здесь не наблюдается столь существенных различий в поведении щелочноземельных и щелочных металлов (табл. 3). Сополимеризация стирола с ММА на барийорганическом инициаторе подтвердила, что в гомогенных условиях образуется фактически гомополимер ММА, хотя при гетерогенном иницировании дисперсиями щелочноземельных металлов наблюдалось вхождение в сополимер некоторого количества стирола [11, 122] (причины этого подробно обсуждались выше).

ТАБЛИЦА 3

Состав сополимеров и константы сополимеризации (r_1 и r_2) при сополимеризации под действием щелочноземельных металлов

Мономеры		Инициатор	Среда	Содержание M_2 , мол. %		r_1	r_2	Ссылки
M_1	M_2			в исходной смеси	в сополимере			
Бутадиен	стирол	RLi	бензол	50	9	12,5	0,1	[17]
Бутадиен	стирол	Ca	толуол	—	—	6,7	0,01	[107]
Бутадиен	стирол	RCaI	бензол	—	—	10	0,04	[95]
Бутадиен	стирол	CaZnR ₄	толуол	30	5	—	—	[12]
Бутадиен	стирол	Sr	толуол	—	—	3,4	0,12	[107]
Бутадиен	стирол	SrZnR ₄	толуол	30	8	—	—	[12]
Бутадиен	стирол	BaR ₂	толуол	—	—	1,6	0,4	[107]
Бутадиен	стирол	BaZnR ₄	бензол	25	23	1,1	0,8	[96]
Бутадиен	стирол	ZaBnR ₄	бензол	30	22	1,3	0,7	[145]
Бутадиен	стирол	Ba(AlR ₄) ₂	бензол	45	18	—	—	[145]
Бутадиен	стирол	RLi	ТГФ	50	85	0,2	8,0	[17]
Бутадиен	стирол	RCaI	ТГФ	—	—	0,6	1,7	[95]
Бутадиен	стирол	BaR ₂	ТГФ	50	86	0,13	8,5	[96]
Бутадиен	изопрен	RLi	толуол	50	29,5	—	—	[17]
Бутадиен	изопрен	Ca	толуол	—	—	3,5	0,14	[107]
Бутадиен	изопрен	Sr	толуол	—	—	4,3	0,3	[107]
Бутадиен	изопрен	Ba	толуол	—	—	3,6	0,25	[107]
Бутадиен	изопрен	BaR ₂	бензол	50	31	2,0	0,3	[133]
Бутадиен	изопрен	BaR ₂	ТГФ	50	20	3,0	0,1	[133]
Изопрен	стирол	RLi	толуол	50	12	9,5	0,25	[17]
Изопрен	стирол	Ca	толуол	—	—	4,5	0,07	[107]
Изопрен	стирол	RCaI	бензол	—	—	7,6	0,14	[95]
Изопрен	стирол	RCaI	ТГФ	—	—	0,08	12	[95]
Изопрен	стирол	Sr	толуол	—	—	1,2	0,4	[107]
Изопрен	стирол	Ba	толуол	—	—	0,4	2,6	[107]
Бутадиен	α -метилстирол	BaR ₂	бензол	56	0	—	—	[133]
Бутадиен	α -метилстирол	BaR ₂	ТГФ	54	10	—	—	[133]
Стирол	метилметакрилат	BaR ₂	бензол	50	100	—	—	[108]
Стирол	метилметакрилат	BaR ₂	ТГФ	50	100	—	—	[108]

Таким образом, в среде ТГФ относительная реакционная способность мономеров возрастает в ряду, характерном для анионной полимеризации: α -метилстирол \ll изопрен $<$ бутадиен $<$ стирол \ll ММА. В углеводородной среде на кальциевом и стронциевом инициаторах, подобно литию, активность меняется в ряду: стирол $<$ изопрен $<$ бутадиен; на бариевом инициаторе наблюдается несколько другая зависимость: α -метилстирол \ll изопрен $<$ бутадиен \approx стирол \ll ММА.

б) Структура сополимеров

Обычно (в явной или неявной форме) подразумевается, что при анионной сополимеризации, как и при радикальной, присутствие второго мономера (M_2) не влияет на формирование мономерного звена M_1 , т. е. что структура звеньев M_1 в сополимере и в гомополимере, полученном в тех же условиях, одинакова. Лишь в последнее время появились сообщения о влиянии стирола на структуру диеновых звеньев в сополимерах, образующихся под действием литиевых инициаторов [146, 147]. Однако наиболее полно взаимное влияние мономеров в анионных процессах исследовано на бариевых инициаторах, где оно, по-видимому, имеет общий характер (для координационной полимеризации с участием переходных металлов это явление было известно значительно раньше [148]).

При сополимеризации бутадиена со стиролом под действием ТФБ-Ва в среде бензола (табл. 4) увеличение содержания стирола в сополимере

ТАБЛИЦА 4

Структура бутадиеновой части сополимеров со стиролом,
полученных под действием ТФБ-Ва [96, 133]

Стирол в сополимере, мол. %	Содержание звеньев, %			Стирол в сополимере, мол. %	Содержание звеньев, %	
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2		1,2	1,4
Бензол				Тетрагидрофуран		
0	63	25	12	0	22	78
14	62	27	11	16	26	74
20	57	29	14	34	49	51
25	52	34	14	47	45	55
37	50	40	10	66	51	49
45	36	54	10	84	51	49
69	34	54	12	93	61	39

сопровождается постепенным переходом *цис*-1,4-звеньев в *транс*-1,4-звенья при неизменном содержании 1,2-звеньев (в области составов, представляющих практический интерес для получения каучуков, т. е. при содержании стирола до 15 моль.%, сохраняется высокое содержание *цис*-1,4-структуры). В среде ТГФ введение стирола резко повышает содержание 1,2-звеньев (см. табл. 4). Подобным образом увеличение содержания бутадиена в его сополимере с изопреном (полимеризация в бензоле) сопровождается увеличением содержания *транс*-1,4-звеньев (до 43% при содержании бутадиена в сополимере 69 мол.%) при соответствующем снижении доли *цис*-1,4-звеньев; структура бутадиеновой части при этом мало изменяется [133]. Таким образом, по степени влияния на структуру диеновых звеньев эти мономеры можно расположить в ряд: изопрен < бутадиен < стирол; в этом ряду каждый последующий член влияет на структуру предыдущего, приближая ее к структуре, характерной для систем со щелочными металлами [133].

Возможные причины этого явления обсуждаются в работах [32, 133]. Показано, что сольватация противоиона мономером M_2 не играет определяющей роли. Предполагается, что при сополимеризации в среде бензола основную роль играет снижение способности противоиона к *цис*-ориентации присоединяющего мономера по мере увеличения полярности связи с концевым мономерным звеном в указанной выше последовательности. (В связи с этим обращается внимание на то, что при сополимеризации под действием *транс*-ориентирующего барийциклогорганического инициатора структура бутадиеновых звеньев во всем интервале составов соответствует структуре гомополимера [145].) Таким образом, в этом процессе вхождение в цепь M_2 , по-видимому, изменяет структуру следующего за ним звена M_1 . При сополимеризации в среде ТГФ введение M_2 , вероятно, изменяет структуру предшествующего ему звена M_1 (стирол присоединяется с равной вероятностью к α - и атомам γ -углерода концевой аллильной звена, в то время как бутадиен присоединяется преимущественно к α -атому [133]).

Итак, можно отметить следующие основные особенности щелочноземельных металлов: более высокую координирующую способность; меньшую чувствительность к электронодонорам; чувствительность к металлоорганическим электроноакцепторным комплексообразователям; возможность введения модифицирующих групп непосредственно в состав противоиона. Последние два фактора существенно расширяют возможности направленного регулирования каталитической активности этих соединений, в определенной степени уподобляя их системам на основе

переходных металлов. Достаточно сказать, что бариевые инициаторы представляют собой первый (и единственный) в анионной полимеризации случай, когда на одном и том же металле можно получить полимеры бутадиена с преобладанием любой из возможных структур: *цис*-1,4 (BaR_2 в углеводородной среде), *транс*-1,4 (барийалюминиевые или барийалкоголятные системы), или 1,2-структуры (BaR_2 в присутствии ДМЭ или ГМФТ).

В отношении ближайших перспектив практического применения, вне всякого сомнения, на первом месте идут барийорганические инициаторы для сополимеризации бутадиена со стиролом. Есть основания полагать, что как по свойствам получаемых каучуков, так и по общим характеристикам технологического процесса бариевые инициаторы вполне сопоставимы с литиевыми, пока уступая им в отношении экономичности и простоты получения.

По сообщениям фирмы Phillips Petroleum Co, частично кристаллический *транс*-1,4-полибутадиен, образующийся под действием барийалкоголятных инициаторов, также представляет собой интересный материал с новым комплексом ценных технологических свойств [149].

IV. ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ С ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ПРОТИВОИОНАМИ

1. Строение активных центров. Физико-химические исследования

Одной из наиболее характерных черт анионной полимеризации является существование активных центров в виде разнообразных форм, различающихся по своей реакционной способности и стереоспецифичности — молекул с поляризованной связью и их ассоциатов, ионных пар с различной степенью сольватации, свободных ионов, ионных тройников и т. п. [17—19]. (Для отличия от свободных ионов остальные формы активных центров иногда обобщенно называют «связанными с противоионом».) Это полностью справедливо и для случая щелочноземельных металлов, где, однако, возникают некоторые осложнения в терминологии (так, электронейтральную частицу типа $(\text{R}^-, \text{M}^{2+}, \text{R}^-)$, очевидно, следует назвать ионной парой, хотя она содержит три иона, а заряженную частицу $(\text{R}_3^{3-}, \text{M}^{2+})$ — тройником и т. п.). Кроме того, здесь возникают новые формы активных центров, не существующие или не играющие особой роли в процессах со щелочными металлами.

Прежде всего следует отметить своеобразное строение живущих полимеров, имеющих карбанионы на обоих концах макромолекулы. Уже в первых сообщениях о синтезе двухконцевого инициатора — ТФБ-Ва [10, 26] указывалось, что по соображениям стехиометрии это соединение не может существовать в линейной мономерной форме. Проведенное впоследствии исследование ТФБ-Ва и образующихся в его присутствии двухконцевых живущих полимеров стирола и бутадиена различными физико-химическими методами [31, 32] показало, что в электронодонорных растворителях (ТГФ, ДМЭ) эти соединения образуют макроциклические агрегаты, наличие которых обуславливает ряд аномалий в свойствах этих систем, а также ряд особенностей протекающих в них процессов полимеризации. В частности, электропроводность этих систем существенно ниже, чем их одноконцевых аналогов, так как первичным продуктом диссоциации макроциклов являются не проводящие ток цвиттерионы, а концентрационный ход электропроводности не соответствует закону разведения Оствальда для слабых электролитов.

Важно подчеркнуть, что в отличие от других случаев ассоциации активных центров (например, соединений лития в углеводородной сре-

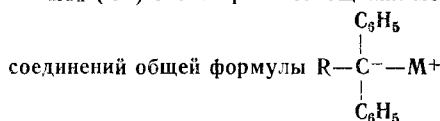
де), где вхождение в ассоциат существенно изменяет характер связи металл—углерод, в данном случае объединение нескольких частиц в один агрегат не вызывает заметного изменения природы отдельных активных центров по сравнению с их одноконцевыми аналогами. Образование подобных циклических агрегатов установлено также для продуктов реакции магния с 2-винилпиридином [150] и с изопреном в среде ТГФ [118]. В последней работе было подтверждено обнаруженное в работах [31, 32] уменьшение числа фрагментов в цикле по мере увеличения длины и, следовательно, гибкости отдельных фрагментов.

Новой формой активных центров, не существующей в системах со щелочными металлами, являются также «несимметричные» ионные пары, т. е. частицы вида (R_1^-, M^{2+}, R_2^-) , которые играют важную роль в ряде процессов, но еще практически не изучены физико-химическими методами.

Одним из основных факторов, определяющих реакционную способность и стереоспецифичность активных центров, является степень поляризации связи между растущим концом цепи и противоионом; для ее оценки часто используют электронные спектры поглощения модельных соединений, содержащих карбанионы 1,1-дифенилалкильного типа [17, 151, 152]. Рассмотрение спектральных данных (табл. 5) совместно с данными о структуре полимеров бутадиена (см. табл. 1) показывает, что и в пределах ряда щелочноземельных металлов сохраняется установленная для щелочных металлов [17, 136] корреляция между положением λ_{\max} и характером процесса полимеризации (более коротковолновому максимуму, т. е. меньшей полярности связи, соответствует более высокая доля координационного процесса, приводящего, в частности, к увеличению содержания 1,4-диеновых структур).

Согласно величинам λ_{\max} , в среде ТГФ полярность связи металл—углерод в ряду щелочноземельных металлов (отвлекаясь от неактивного в полимеризации магния), как и в ряду щелочных [17, 136], снижается с ростом ионного радиуса с соответствующим уменьшением доли 1,2-звеньев в полимерах бутадиена, что хорошо объясняется снижением роли сольватационных эффектов в той же последовательности. При этом

ТАБЛИЦА 5
Значения λ_{\max} (нм) в спектрах поглощения модельных



Катион	Растворитель		Ссылки
	бензол	ТГФ	
Литий	420	490	[151]
Натрий	460	480	[151, 153]
Магний	—	<330; 490*	[154]
Магний	—	298**	[155]
Кальций	460	520	[154]
Стронций	470	470	[154]
Стронций	—	465	[35]
Барий	445	445	[154]
Барий	—	448	[33]

* При температуре ниже -60°C .

** $(C_6H_5)_2CHMgBr$ в диэтиловом эфире.

значение λ_{max} для 1,1-дифенилалкилбария в ТГФ заметно смещено в сторону коротких волн не только по сравнению с другими соединениями в том же растворителе, но даже по сравнению с дифенилалкилнатрием в бензоле. Соответственно, полибутадиен, полученный под действием соединений бария в среде ТГФ, содержит больше 1,4-звеньев, чем полимеры, полученные со щелочными металлами (кроме лития) в углеводородной среде. Это указывает на необычно низкую полярность связи в бариевом активном центре.

В углеводородной среде зависимости в рядах щелочных и щелочноземельных металлов противоположны. Если в ряду щелочных металлов полярность связи металл—углерод с увеличением ионного радиуса металла возрастает, то в ряду щелочноземельных, наоборот, при переходе от кальция к барию полярность связи снижается (приведенное в табл. 5 значение λ_{max} для 1,1-дифенилалкилстронция в среде бензола может быть завышено [154] вследствие неполноты удаления используемого при синтезе ТГФ). В качестве одного из возможных объяснений такого расхождения можно привести высказанное еще в работе [17] соображение о том, что полярность связи металл—углерод (для одного и того же карбаниона) должна возрастать по мере уменьшения электроноакцепторных свойств металла. Расчетные данные показывают [156], что сродство к электрону (являющееся мерой электроноакцепторных свойств) с увеличением атомного номера в ряду щелочных металлов падает, а в ряду щелочноземельных возрастает, что связано с различием в характере гибридизации низших вакантных орбит — s у щелочных металлов и sd у щелочноземельных.

Ценную информацию о состоянии активных центров в сольватирующих средах дает также метод кондуктометрии (табл. 6). Установлено [31, 32, 69], что в эфирных растворителях (ТГФ, ДМЭ) при concentra-

ТАБЛИЦА 6

Данные по кондуктометрическому исследованию систем со щелочноземельными металлами в среде ТГФ

Металл	Температура, °C	K_d , моль/л	Ссылки
Флуоренил			
натрий	20	$7,5 \cdot 10^{-7}$	[78]
цезий	25	$1,4 \cdot 10^{-7}$	[157]
стронций	20	$1,7 \cdot 10^{-7}$	[78]
барий	20	$5,3 \cdot 10^{-9}$	[78]
Тетрафенилборат			
натрий	25	$8,5 \cdot 10^{-5}$	[158]
цезий	25	$1,87 \cdot 10^{-5}$	[158]
барий	25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	[31]
барий	20	$1,65 \cdot 10^{-5}$	[159]
Трифенилметил			
натрий	25	$7,6 \cdot 10^{-6}$	[160]
барий	25	$3,6 \cdot 10^{-7}$	[31]
Бензил (стирил)			
натрий	25	$1,5 \cdot 10^{-7}$	[18]
цезий	25	$2,8 \cdot 10^{-9}$	[18]
барий	20	$1,1 \cdot 10^{-10}$	[159]
барий	25	$4,1 \cdot 10^{-11}$	[161]

циях до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л соединения бария диссоциируют только по первой ступени:



без образования свободных ионов Ba^{2+} (именно к этой стадии относятся приведенные в табл. 6 значения K_d).

Соединения, содержащие связь барий—углерод, имеют значительно более низкую электропроводность, чем соединения щелочных металлов, в частности, аналога бария — цезия, что также указывает на низкую полярность этой связи.

2. Основные кинетические закономерности

Число кинетических исследований пока невелико, однако ими уже охвачен довольно широкий круг полимеризационных систем. В большинстве случаев стадии инициирования протекают быстро, а реакции обрыва отсутствуют. Поэтому там, где это особо не оговаривается, предполагается, что, как и в большинстве исследований со щелочными металлами, измеряемая скорость полимеризации является скоростью роста цепи. Опубликованные кинетические данные сведены в табл. 7. Во всех без исключения случаях установлен первый порядок реакции роста цепи по мономеру. Поскольку порядок реакции по инициатору в разных системах различен, то скорость реакции обычно характеризуют определяемой из эксперимента величиной константы скорости реакции первого порядка

$$k' = -\frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{dt},$$

где M — концентрация мономера. Приводимая в ряде работ величина константы роста (k_p) получается расчетным путем ($k_p = k'/c_0$, где c_0 — концентрация растущих цепей); она приобретает реальный смысл только

ТАБЛИЦА

Кинетические характеристики реакции роста цепи при полимеризации под действием соединений щелочноземельных металлов (не указано где концентрация активных центров C_0 равна $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Мономер	Инициатор	Порядок по инициатору	$T, ^\circ\text{C}$	$c_0 \cdot 10^3$, моль/л	$\cdot 10^3 c_0^{-1} k'$	k_p , л/моль·с	$E_p =$ кДж/моль
Тетрагидрофуран							
Стирол	дибензилкальций	0	−30	—	5,5	—	—
Стирол	дибензилстронций * [166]	0	20	—	36	—	—
Стирол	дибензилбарий [161]	0	30	—	1,0	0,33	35
Стирол	ТФМ ₂ —Ba [163]	1	30	—	—	0,019	54
Бутадиен	дибензилстронций [164]	1	30	—	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	56
Бутадиен	дибензилбарий [161]	1	30	—	—	$8 \cdot 10^{-3}$	57
Бутадиен	ТФМ ₂ —Ba [163]	1	30	—	—	$1 \cdot 10^{-2}$	56
2-Винилпиридин	олиговинилпиридин-магний ** [150]	переменный: $0 < n < 1$	20	0,04	2,8	70	—
			20	0,06	2,7	45	—
			20	0,24	5,5	23	—
			20	0,9	10,8	12	—
ММА	дифлуоренилбарий [165]	1	−70	—	—	11,5	20
	Бензол						
Стирол	ТФП—Ba [97]	1	30	—	—	0,39	35
Бутадиен	ТФП—Ba [97]	1/3	30	0,24	0,015	—	—
			30	12	0,083	—	67

* Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Высокомолекулярные соединения, 1980, т. Б22, с. 323.

** Бифункциональный инициатор.

ко тогда, когда реакция роста цепи имеет первый порядок по активным центрам.

а) Электронодонорные среды

Стирол. Наиболее своеобразное поведение выявлено при полимеризации стирола в среде ТГФ. Важнейшая из найденных особенностей состоит в том, что для бариевых инициаторов трех разных типов обнаружены совершенно разные кинетические закономерности.

Первый тип — одноконцевой инициатор с быстрым иницированием (дибензилбарий) — изучен одновременно двумя группами исследователей [69, 159, 161], которые получили практически одинаковые результаты. Измеряемая скорость полимеризации (и, следовательно, скорость роста цепи) не зависела от концентрации активных центров; таким образом, рассчитанная обычным методом величина k_p возрастала с разбавлением обратно пропорционально концентрации инициатора. Такую необычную закономерность удалось объяснить [69, 161] с помощью установленного ранее (на примере щелочных металлов [18]) положения об определяющей роли свободных карбанионов в анионной полимеризации стирола, введя предположение об образовании более сложных частиц, ионных «тройников», возникающих вследствие координации дополнительного стирильного карбаниона со слабо сольватированным, но имеющим сильное электростатическое поле катионом бария:



При допущениях, что равновесие (2) смещено вправо и что общая концентрация заряженных частиц мала (это следует из низкой электропроводности системы, см. табл. 6), расчет по уравнениям (1) и (2) приводит к кинетическому уравнению, согласующемуся с экспериментальными данными:

$$k' = -\frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{dt} = k_- \cdot c_- = k_- (K_d/K_T)^{1/2} \quad (3)$$

(k_- — константа скорости роста на свободных анионах, c_- — концентрация свободных стирильных анионов).

Предложенная схема при тех же допущениях предсказывает независимость эквивалентной электропроводности системы от c_0 . Такое поведение, также необычно для растворов слабых электролитов и обусловленное «несимметричностью» образования тройников (как сказано выше, образуется только отрицательный тройник вида BaR_3^- , но не положительный $Ba_2R_3^+$), подтверждено экспериментально (в работе [69] для живущего барийполистирола, а в работе [161] — для дибензилбария). Сочетание кинетических и кондуктометрических данных позволило считать величину K_d (см. табл. 6), которую, как ясно из сказанного выше, в данном случае нельзя получить непосредственно из измерений электропроводности. (Отметим, что в соединениях бария с разветвленными карбанионами типа дифенил- и трифенилметана тройники не образуются, и электропроводность зависит от концентрации [31]).

Согласно недавним предварительным сообщениям (см. табл. 7), полимеризация стирола в ТГФ под действием аналогичных кальциевого и стронциевого инициаторов также следует этой схеме. Общая скорость полимеризации возрастает в ряду барий < стронций < кальций (по-видимому, вследствие возрастания в этом же порядке значения константы K_d и, соответственно, концентрации свободных ионов [166]). Это напоминает положение в ряду щелочных металлов, где возрастание скорости

полимеризации стирола при каждом переходе от нижележащего члена ряда к вышележащему связано с последовательным ростом K_d , а не с изменением реакционной способности отдельных частиц [18].

Второй случай — двухконцевой инициатор с быстрым иницированием. Исторически инициатор такого типа (бариевая соль олигомерного дианиона α -метилстирола) был первым барийорганическим объектом кинетического исследования [167]. В работе [167] впервые наблюдался нулевой порядок реакции по инициатору, чему, однако, было дано явно несостоятельное объяснение (образование неактивных ассоциатов активных центров), впоследствии подвергнутое критике [69, 70, 150, 161].

Лишь после того, как были получены приведенные выше результаты для более простой системы с дибензилбарием, стало ясно, что нулевой порядок по активным центрам здесь обусловлен теми же причинами, что и в предыдущем случае, т. е. образованием ионных тройников при кинетически определяющей роли свободных ионов, и представления, развитые в последних работах разных авторов [70, 162], в основном согласуются между собой.

Наиболее существенной особенностью кинетики полимеризации стирола под действием двухконцевых инициаторов, непосредственно связанной с отмечавшимся выше образованием в этих системах макроциклических агрегатов, является возрастание наблюдаемой константы роста при увеличении длины полимерной цепи; в результате этого процесс развивается с самоускорением, несмотря на быстрое завершение стадии иницирования [10, 161, 163, 168]. Например, по данным работы [162] величина константы k' при 20° С возрастает от $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при степени полимеризации 50 до $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при степени полимеризации 800. Показано [31, 32], что в ходе полимеризации стирола (а также и бутадиена) под действием ТФБ-Ва электропроводность системы непрерывно повышается, что хорошо согласуется с предсказываемым теорией возрастанием величины константы диссоциации циклических ионных пар на свободные ионы по мере увеличения размеров цикла [18, 169]. В соответствии с уравнением (3) рост величины K_d ведет к повышению общей скорости полимеризации стирола.

Остается неясным лишь вопрос о числе растущих цепей, входящих в состав макроцикла. Приведенные в работах [31, 32] вискозиметрические данные показывают, что в состав цикла входит 5—7 цепей полистирола в середине процесса и 3—4 цепи в конце. С другой стороны, авторы работы [162] предполагают замыкание внутримолекулярного цикла из одной цепи, хотя они также наблюдали падение вязкости при дезактивации, соответствующее средней степени ассоциации 1,5—4 (размыкание мономолекулярного цикла должно было бы приводить к росту вязкости). По-видимому, наиболее серьезным (и единственным) аргументом в пользу мономолекулярного цикла является обнаруженный теми же авторами [170] нестатистический характер спонтанной дезактивации растворов олигомерных стирилбариевых дианионов в ТГФ при реакции с растворителем. Оказалось, что дезактивация одного живущего конца вызывала быструю дезактивацию второго; это объяснимо только в том случае, если оба конца связаны с одним и тем же противоионом. Отметим лишь, что для приведенной выше трактовки зависимости скорости роста от длины цепи достаточно самого факта образования макроциклов, независимо от их размеров.

Наконец, третья, совершенно иная форма поведения обнаружена при применении малоактивного (одноконцевого) инициатора — бис-трифенилметилбария (ТФМ₂—Ва) [70, 163]. В этом случае процесс развивается с самоускорением, что обычно для реакций с замедленной ста-

дией инициирования. Найдено, что скорость роста цепи (при равной концентрации растущих цепей) более чем на порядок величины ниже, чем в случае дибензилбария (см. табл. 7), и, что самое существенное, зависит от концентрации активных центров. Качественно ненулевой порядок реакции очевиден уже из самого факта возрастания скорости по мере увеличения числа растущих цепей. Математическая обработка, проведенная несколькими методами в работах [70, 163], установила первый порядок реакции роста цепи по активным центрам.

Еще более удивительно, что полученные полимеры имеют сравнительно низкую молекулярную массу ($M_n \approx 10000$ при 30°), в $20-40$ и более раз ниже расчетной величины, и весьма широкое ММР ($M_w/M_n \approx 2$, тогда как в случае живущих полимеров медленное инициирование может обусловить увеличение отношения M_w/M_n не более чем до $1,3-1,4$ [18]). Подробный анализ данных привел к выводу о протекании в этой системе реакции передачи цепи на мономер (вероятно, путем переноса гидрид-иона) [163]. Этот факт, пожалуй, является наиболее неожиданным, поскольку до сих пор анионная полимеризация стирола рассматривалась как наиболее типичный пример образования живущих полимеров.

Отличительные особенности поведения этой системы можно понять, если учесть, что вследствие крайне низкой скорости инициирования ($k_i = 2,2 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек при 30°) большая часть активных центров имеет строение несимметричной ионной пары $St-Ba-TFM$ активных центров, т. е. содержит связанную с противоионом трифенилметильную группу (ТФМ). Такие активные центры будут диссоциировать преимущественно по значительно более полярной связи TFM_2-Ba (ср. табл. 6). Диссоциация по связи $St-Ba$ подавляется наличием катионов $[TFM-Ba]^+$, образующихся при диссоциации сильного электролита—непрореагировавшего инициатора $TFM-Ba$. Вследствие этого содержание ионов St^- (по сравнению с рассмотренными ранее случаями) резко понижается и вклад ионных пар становится преобладающим, что хорошо объясняет как общее снижение скорости роста цепи, так и появление первого порядка по активным центрам. Присоединение стирола к массивному активному центру, содержащему вокруг катиона четыре фенильные группы, по-видимому, протекает со значительными трудностями, что резко повышает вероятность передачи цепи, а также существенно влияет на процессы сополимеризации (подробнее см. ниже).

Таким образом, при полимеризации стирола на бариевых инициаторах в ТГФ природа углеводородной части инициатора оказывает существенное влияние на основные закономерности стадии роста цепи и на характер образующихся полимеров.

Другие мономеры. Полимеризация бутадиена в среде ТГФ под действием дибензилбария [161] и дибензилстронция [164] протекает по первому порядку по инициатору. Следовательно, как и со щелочными металлами [171], определяющую роль в актах роста цепи играют не свободные ионы, а «связанные с противоионом» формы активных центров. В сочетании с изложенными выше данными о структуре полимеров и спектрах модельных соединений это привело к выводу о том, что активные центры роста цепи при полимеризации бутадиена под действием бария [161] и, вероятно, стронция [164] представляют собой молекулы с поляризованной связью металл—углерод. Живущие полимеры бутадиена, образующиеся под действием двухконцевого ТФБ-Ва, проявляют те же особенности поведения электропроводности и вязкости, связанные с образованием макроциклических агрегатов, что и стирольные системы [31]. Поскольку свободные ионы не играют определяющей

роли в полимеризации бутадиена, то ясно, что изменение K_d в этом случае не влияет на кинетику процесса [161]. При полимеризации под действием ТФМ₂ — Ва так же, как и в случае стирола, наблюдается индукционный период, связанный с медленным иницированием ($k_i = 1,1 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек при 30°) [163]. Реакция роста цепи имеет первый порядок по активным центрам, причем величины констант роста близки к полученным с дибензилбарием (см. табл. 7). Следовательно, присоединение бутадиена (Бут) к обоим типам активных центров — «симметричному» (Бут — Ва — Бут) и «несимметричному» (Бут — Ва — ТФМ) протекает с примерно равной скоростью.

Сравнение опубликованных данных показывает, что в ряду щелочноземельных металлов скорость полимеризации бутадиена в среде ТГФ наибольшая у низшего члена ряда — бария [161], меньше у стронция [164], и, возможно, еще меньше у кальция [95]. Такой ход соответствует найденному в ряду щелочных металлов [126]; в то же время общие значения скорости значительно ниже, чем со щелочными металлами.

Согласно сообщению [165], близкая к бутадиену картина наблюдается при полимеризации ММА в ТГФ под действием соединения бария при —70° (в этих условиях образуется живущий полимер; при более высокой температуре протекает внутримолекулярный обрыв цепи с участием боковых эфирных групп). Как на одноконцевом (дифлуоренилбарий), так и на двухконцевом инициаторе (ТФБ-Ва) реакция имеет первый порядок по инициатору и протекает с одинаковой скоростью; следовательно, рост цепи, как и при полимеризации бутадиена, протекает на «связанных с противоионом» активных центрах (в данном случае на ионных парах [165]).

Более сложная зависимость получена при полимеризации 2-винилпиридина (ВП) под действием двухконцевого магниевого инициатора [150]. Найдено, что концентрационная зависимость наблюдаемой величины констант роста цепи описывается уравнением вида $k_p = a + bc_0^{-1}$ (соответственно, $k' = ac_0 + b$). Принимается такая же схема, как и для полимеризации стирола с дибензилбарием (учитывающая образование ионных тройников), но в данном случае наряду со свободными ионами в росте цепи участвуют и другие частицы (ионные пары или тройники), вклад которых в общую скорость полимеризации пропорционален концентрации инициатора. Вискозиметрические данные указывают на образование в двухконцевой системе макроциклических агрегатов, однако, согласно [150], полимеризация протекает без самоускорения. К сожалению, в работе [150] не рассмотрена кинетика полимеризации с одноконцевым инициатором.

Интересно отметить, что при применении малоактивного инициатора (дибензилмагния) спектральные и вискозиметрические данные указывают на образование несимметричных активных центров типа ВП — Mg — CH₂ — C₆H₅, которые по своим свойствам отличаются от центров ВП — Mg — ВП [150].

б) Углеводородная среда

В [97] исследована кинетика полимеризации бутадиена и стирола в среде бензола под действием бис-(1,1,3-трифенилпропил)бария (ТФП — Ва), полученного в среде ТГФ с последующей его откачкой при хроматографическом контроле полноты удаления. Скорость роста цепи при полимеризации бутадиена имеет порядок по концентрации инициатора, близкий к $1/3$. Это указывает на обычную при анионной полимеризации в углеродных средах ассоциацию активных центров. Величина порядка

по инициатору соответствует образованию тримерных ассоциатов. С другой стороны, при полимеризации стирола порядок реакции по инициатору равен 1; следовательно, полистирилбариевые активные центры даже в среде бензола неассоциированы. Наличие ассоциации полибутадиенилбариевых активных центров и ее отсутствие в случае полистирилбария подтверждено также вискозиметрическими данными [97]. При полимеризации бутадиена в бензоле под действием двухконцевого ТФБ-Ва, когда ассоциация должна приводить к образованию своего рода трехмерной сетки, уже при небольших степенях превращений мономера наблюдалось «застудневание» раствора, который, однако, при дезактивации вновь становился подвижным [129].

Согласно приведенным выше данным, под действием соединений бария в среде бензола стирол полимеризуется быстрее, чем бутадиен. С другой стороны, найдено, что в присутствии смешанного кальциевого инициатора ($R_2Ca - RCaI$) скорость гомополимеризации соответствует ряду: бутадиен > изопрен > стирол [95] (при этом скорости полимеризации и бутадиена и стирола были меньше, чем с бариевым инициатором). Для энергии активации полимеризации бутадиена под действием этого инициатора получено значение 87 кдж/моль [8].

Суммарные скорости полимеризации бутадиена и стирола под действием соединений бария в бензоле близки к скоростям, наблюдающимся с литиевыми инициаторами [172]. Однако поскольку как полистирил-, так и, вероятно, полибутадиениллитиевые активные центры ассоциированы значительно сильнее, чем бариевые, то ясно, что относительно высокая скорость полимеризации на бариевых инициаторах связана с большей действующей концентрацией активных центров, а не с их реакционной способностью.

Одной из наиболее характерных особенностей анионной полимеризации со щелочными металлами является резкое повышение общей ее скорости при переходе от углеводородных растворителей к электронодонорным. В случае же бариевых инициаторов из приведенных в табл. 7 данных видно, что в обычно применяемом интервале концентраций (10^{-2} — 10^{-3} г-экв/л) переход от бензола к ТГФ не вызывает заметного увеличения общей скорости полимеризации. Если учесть, что при полимеризации бутадиена в бензоле в росте цепи участвует лишь небольшая доля неассоциированных активных центров, а полимеризация стирола в ТГФ протекает преимущественно на свободных ионах при незначительном вкладе ионных пар, то очевидно, что реакционная способность «связанных с противоионом» форм полибутадиенил- и полистирилбариевых активных центров в среде бензола выше, чем в ТГФ [97]. С другой стороны, при полимеризации стирола под действием «бутилкальцийиодида» [95] переход от бензола к ТГФ, как и в случае щелочных металлов, вызывает резкий (на несколько порядков) рост общей скорости.

3. Особенности механизма процессов сополимеризации

Описанное в предыдущем разделе специфичное для щелочноземельных металлов влияние углеводородной части инициатора на характер инициируемых им процессов столь же ярко проявляется и в процессах сополимеризации. Показано [173], что сополимеризации бутадиена со стиролом под действием ТФМ₂—Ва в ТГФ по своим основным закономерностям существенно отличается от сополимеризации, инициируемой другими соединениями бария (см. гл. III). В то время как с дибензилбарием стирол значительно активнее бутадиена (см. табл. 3), в присутствии ТФМ₂—Ва активности мономеров выравниваются ($r_1 = r_2 = 1,0$).

Оценка скоростей отдельных элементарных актов (путем сопоставления констант сополимеризации с константами скоростей гомополимеризации тех же мономеров) показала, что в присутствии ТФМ₂ — Ва скорости обоих актов присоединения стирола (к своему и к бутадиевому активным центрам) снижаются более чем на порядок величины, в то время как скорости присоединения бутадиена к обоим растущим цепям остаются почти неизменными [173] (работа [173] была выполнена до того, как стало ясно, что переход от одного инициатора к другому вызывает полное изменение механизма отдельных элементарных актов; поэтому этот результат можно рассматривать лишь как качественное указание на заметное снижение реакционной способности стирола вследствие наличия ТФМ-группы в составе активного центра). Наличие ТФМ-группы в активном центре влияет и на структуру образующихся сополимеров [173]. Если при сополимеризации под действием «обычных» бариевых инициаторов по мере увеличения содержания стирола в сополимере бутадиеновая часть обогащается 1,2-звеньями (см. табл. 6), то в присутствии ТФМ₂ — Ва введение в сополимер до 60% стирола не изменяет структуры бутадиеновых звеньев. (Все сказанное выше относится к сополимерам, полученным на начальной стадии; при глубоких конверсиях, где начинают появляться «симметричные» активные центры, образуется неоднородный сополимер, обогащенный стиролом и 1,2-бутадиеновыми звеньями [173].)

Очевидно, что в процессах сополимеризации эффекты, связанные с взаимным влиянием входящих в состав активного центра групп, могут быть представлены еще шире, чем в гомополимеризации, поскольку здесь роль «возмущающей» группы могут играть также и сами растущие цепи с концевыми звеньями разной природы. Это, конечно, значительно усложняет интерпретацию получаемых результатов, но зато открывает широкое поле для исследований. Так, при исследовании влияния стирола на структуру бутадиеновых звеньев в сополимерах, образующихся под действием соединений бария, отмечалось [32, 96, 133], что расчеты с помощью простых моделей, рассматривающих растущую цепь как изолированную, не дают количественного описания полученных данных. Таким образом, структура формирующегося мономерного звена зависит, очевидно, не только от строения «своей» растущей цепи, но и от природы концевого звена соседней цепи, соединенной с тем же противоионом.

В связи с обсуждаемыми вопросами уместно упомянуть о полученных в работе [106] данных об особенностях структуры полиметилметакрилата, образующегося в присутствии стирола. Объяснение, даваемое авторами (наличие конкурирующего радикального процесса), как указывалось в гл. III, вызывает определенные сомнения. Другое объяснение этого эффекта может быть основано на том, что, как упоминалось ранее, при контакте смеси стирол — ММА с гетерогенными инициаторами в иницировании участвует преимущественно стирол [18, 123], вследствие чего последующая полимеризация ММА протекает на «несимметричных» центрах типа Ст — Са — ММА.

Несомненно, что подобные эффекты, вызванные взаимным влиянием друг на друга двух различных групп, связанных с одним и тем же противоионом, играют большую роль в процессах гомо- и сополимеризации, иницированных соединениями щелочноземельных металлов (как и вообще в химии этих соединений). К сожалению, практически полное отсутствие количественных экспериментальных данных не позволяет хотя бы качественно предсказать направление этого влияния. Пока можно привести лишь единственное наблюдение [159] о том, что кон-

станта диссоциации несимметричной стирол-фенилборанной соли $\text{BPh}_4\text{BaSt} \rightleftharpoons [\text{BaSt}]^+ + \text{BPh}_4^-$ в среде ТГФ примерно вдвое выше, чем симметричного тетрафенилбората бария. Таким образом, в данном случае введение менее полярной группы (стирола) вызвало дополнительную поляризацию связи с более полярной группой.

* * *

Изложенные выше результаты подтверждают справедливость и плодотворность многих фундаментальных положений теории анионной полимеризации, разработанных на примере щелочных металлов, но в то же время выявляют ряд принципиально новых, не наблюдавшихся ранее форм поведения. Особенности поведения щелочноземельных металлов можно (более или менее условно) разделить на две группы. Такие явления, как наличие активных центров несимметричного типа или образование живущих макроциклов в двухконцевых системах, связаны с самим фактом двухвалентности противоиона; они, конечно, в той или иной мере должны иметь место в процессах со всеми металлами второй группы. Другие, как, например, малая полярность связи металл—углерод, повышенная координирующая способность при полимеризации бутадие-на, малая чувствительность к электронодонорам, меньшая склонность к ассоциации в углеводородной среде и т. п., связаны по преимуществу со спецификой электронного строения конкретных противоионов и, как правило, в наибольшей степени проявляются у тяжелых металлов (бария и стронция).

Выявление и исследование всех этих новых явлений, с одной стороны, существенно расширяет общие теоретические представления в области процессов анионной полимеризации, с другой — открывает новые перспективы для их практического применения. При этом можно сказать, что если возможные направления практического применения щелочноземельных металлов в процессах полимеризации, как это описано в заключении к гл. III, по крайней мере на ближайшее время более или менее определились, то в теоретическом плане эта область только начинает разрабатываться. Есть все основания ожидать, что дальнейшие исследования не только окажутся плодотворными для развития новой области — полимеризации под действием щелочноземельных металлов, но и помогут по-новому взглянуть на многие явления в «старой» области (полимеризации на щелочных металлах), как это уже не раз наблюдалось в теории анионной полимеризации по мере расширения круга объектов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stavely F. W.* Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, p. 778.
2. *Коротков А. А.* Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1957, препринт 66.
3. *Szwarc M.* Nature, 1956, v. 178, p. 1168.
4. *Szwarc M., Levy M., Milkovitch R. J.* Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2656.
5. *Шварц М.* Успехи химии, 1960, т. 29, с. 1458.
6. Синтетический каучук. Гармонов И. В. Л.: Химия, 1976.
7. *Эйвазов Э. З., Тиякова Е. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 1508.
8. *Тиякова Е. И., Эйвазов Э. З., Смирнягина Н. А.* Высокомол. соед., 1967, т. А9, с. 2407.
9. Яп. пат. 7117131 (1968); РЖХим., 1971, 24С449.
10. *Арест-Якубович А. А., Москаленко Л. Н.* Высокомол. соед., 1961, т. А13, с. 1242.
11. *Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Байдакова З. М., Медведев С. С.* Авт. свид. СССР 360850 (1971); Бюлл. изобр. 1975, № 46, с. 173.
12. *Fujio R., Kojima M., Anzai S., Onishi A.* Nippon Kagaku Kaishi, 1972, p. 440.
13. *Ерусалимский Б. Л., Красносельская И. Г., Кулевская И. В.* Успехи химии, 1968, т. 37, с. 2003.
14. *Ерусалимский Б. Л.* Ионная полимеризация полярных мономеров, Л., Наука, 1970.

15. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
16. Houben-Weyl Methoden der Organische Chemie, B. 13/2a, Metalloorganische Verbindungen Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Stuttgart: Georg. Thieme Verlag, 1973.
17. Гантмахер А. Р. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 173.
18. Шварц М. Анионная полимеризация, М.: Мир, 1971.
19. Арест-Якубович А. А. В кн.: Успехи химии полимеров. М.: Химия, 1966, с. 5.
20. Fontanille M., Sigwalt P. Compt. rend., 1966, v. 263C, p. 316.
21. Норман А. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 990.
22. Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А. ДАН СССР, 1971, т. 196, с. 142.
23. Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А. Там же, т. 260, с. 1124.
24. Арест-Якубович А. А., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Высокомолекул. соед., 1961, т. 3, с. 1003.
25. De Groof B., Levin G., Szwarc M. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 474.
26. Favier J. C., Fontanille M., Sigwalt P. Bull. soc. chim. France, 1971, p. 526.
27. Christmann-Lamande L., Francois B. Compt. rend., 1971, v. 272C, p. 1881.
28. Christmann-Lamande L., Nuffer R., Francois B. Ibid., 1972, v. 274C, p. 1145.
29. Mathis C., Christmann-Lamande L., Francois B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 1285.
30. Christmann-Lumande L., Mathis C. Compt. rend., 1978, v. 286C, p. 651.
31. Нахманович Б. И., Сахаров А. М., Арест-Якубович А. А. ДАН СССР, 1973, т. 212, с. 1379.
32. Nakhmanovich B. I., Basova R. V., Arest-Yakubovich A. A. J. Macromolec. Sci.-Chem., 1975, v. A9, p. 575.
33. Christmann-Lamande L., Mathis C., Nuffer R., Francis B. J. chim. Phys., 1975, v. 72, p. 324.
34. Нахманович Б. И., Байдакова З. М., Басова Р. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолекул. соед., 1974, т. B16, с. 245.
35. Christmann-Lamande L., Mathis C., Francois B. J. chim. Phys., 1975, v. 72, p. 584.
36. Masthoff R. Пат. ГДР 76975 (1968); С. А., 1972, v. 76, 46709.
37. Coles M. A., Hart F. A. Chem. Ind., 1968, p. 423.
38. Matthias A., Warhurst E. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 948.
39. Tsuruta T., Makimoto T., Nakayama I. Makromolekul. Chem., 1966, B. 90, S. 12.
40. Inoue S., Tsuruta T., Furukawa J. Ibid., 1960, B. 42, S. 12.
41. Beckmann E. Ber., 1905, B. 38, S. 904.
42. Gilman H., Schulze F. Bull. soc. chim. France, Ser. 4, 1927, v. 41, p. 1333.
43. Bryce-Smith D., Skinner A. C. J. Chem. Soc., 1963, p. 577.
44. Gowenlock B. G., Lindsell W. E. J. Organomet. Chem. Library, 1977, v. 3, p. 1.
45. Masthoff R., Schuler H., Krieg G. J. Organomet. Chem., 1968, v. 13, p. 37.
46. Кочешков К. А., Шевердина Н. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 2090.
47. Земляниченко М. А., Шевердина Н. И., Викторова И. М., Черноплекова В. А., Барминова Н. П., Кочешков К. А. ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 95.
48. Chastrette M., Gauthier R. Compt. rend., 1972, v. 2746, p. 1101.
49. Kawabata N., Matsumura A., Yamashita S. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 1069.
50. Богатский А. В., Чумаченко Т. К., Деркач-Кожухова А. Е., Лямцева Л. Н., Супринович Е. С. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2297.
51. Kawabata N., Matsumura A., Yamashita S. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 4268.
52. Gowenlock B. G., Lindsell W. E., Singh B. J. Organomet. Chem., 1975, v. 101, p. C37.
53. Gowenlock B. G., Lindsell W. E., Singh B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 657.
54. Кочешков К. А., Кожемякина Л. Ф., Шевердина Н. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2400.
55. Лапкин И. И., Рыбакова М. Н., Белонович М. И., Новоселицкая Л. М. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2681.
56. Smith W. N. J. Organomet. Chem., 1974, v. 64, p. 25.
57. Gilman H., Woods L. A. J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 520.
58. Inoue S., Tsuruta T., Furukawa J. Makromolekul. Chem., 1959, B. 32, S. 97.
59. Furukawa J. Polymer, 1962, v. 3, p. 487.
60. Москаленко Л. Н., Байдакова З. М., Басова Р. В., Арест-Якубович А. А., Медведев С. С. Высокомолекул. соед., 1972, т. B14, с. 728.
61. Байдакова З. М., Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А. Там же, 1974, т. A16, с. 2267.
62. Англ. пат. 1246914 (1969); С. А., 1972, v. 76, 15581.
63. Kawakami Y., Yasuda Y., Tsuruta T. Bull. Soc. Chem. Japan, 1971, v. 44, p. 1164.
64. Иванов Л. Л., Завизион С. Я., Захаркин Л. И. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2254.
65. Lehtkuhl H., Eisenbach W. App., 1967, B. 705, S. 42.
66. Алпатов А. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галогидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970.

67. Качешков К. А., Палеева И. Е., Шeverдина Н. И., Земляниченко М. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 1921.
68. West P., Woodville M. C. Пат. США 3718703 (1970); РЖХим., 1973, 24Н95.
69. DeGroof B., van Beylen M., Szwarc M. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 396.
70. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Высокомогл. соед., 1977, т. А19, с. 1283.
71. West P., Woodville M. C. Пат. США 3763251 (1972); С. А., 1973, v. 79, 137273.
72. West P., Woodville M. C. Пат. США 3766281 (1972); С. А. 1973, v. 79, 137274.
73. Coles M. A., Hari F. A. J. Organomet. Chem., 1971, v. 32, p. 279.
74. Pascault J. P., Gole J. J. chim. Phys., 1971, v. 68, p. 449.
75. Hargis I. G., Livigni R. A. Пат. ФРГ 2144332 (1970); С. А., 1972, v. 77, 115097.
76. Пат. США 3726933 (1971); РЖХим., 1974, 2С240.
77. Hogen-Esch T. E., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9240.
78. Hogen-Esch T. E., Smid J. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 233.
79. Hogen-Esch T. E., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4580.
80. Smid J. Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 127.
81. Takaki U., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2588.
82. Wooding N. S., Higginson W. C. E. J. Chem. Soc., 1952, p. 774.
83. Allen K. A., Gowenlock B. G., Lindsell W. E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 1131.
84. Mathis C., Francois B. Compt. rend., 1979, v. 288C, p. 113.
85. Байдакова З. М., Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1049.
86. Байдакова З. М., Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомогл. соед., 1976, т. А18, с. 2036.
87. Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А., Колоскова Е. Ф. Там же, 1977, т. Б19, с. 767.
88. Lochmann L., Lim D. J. Organomet. Chem., 1971, v. 28, p. 153.
89. Онису А., Фудзе П., Кодзима М., Кавамото Х. Пат. СССР 341240 (1971); Бюл. изобр., 1972, № 18, с. 241.
90. Hargis J. G., Livigni R. A. Пат. США 3903019 (1974); С. А., 1975, v. 83, 207374.
91. Aggarwal S. L., Hargis J. G. Пат. ФРГ 2630568 (1975); С. А., 1977, v. 86, 90906.
92. Mueller F. X., Brown J. D. Пат. США 3687916 (1968); С. А., 1972, v. 77, 152890.
93. Франц. пат. 2294186 (1974); РЖХим, 1977, 14С182.
94. Пат. ФРГ 2704763 (1976); С. А., 1977, v. 87, 137096.
95. Смирнягина Н. А., Тинякова Е. И. ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 1099.
96. Басова Р. В., Свиридович В. Н., Малкерова Е. Е., Арест-Якубович А. А. Там же, 1963, т. 212, с. 1131.
97. Байдакова З. М., Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Там же, 1976, т. 230, с. 114.
98. Басова Р. В., Кабалина Г. А., Арест-Якубович А. А. Высокомогл. соед., 1976, т. Б18, с. 910.
99. Kistler J. P., Schue F., Dole-Robbe J. P. Bull. soc. chim. France, 1964, p. 3149.
100. Sinn V., Francois B., Mayer M., Parrod J. Compt. rend., 1966, v. 262C, p. 541.
101. Эйвазов Э. В., Тинякова Е. И. Высокомогл. соед., 1967, т. Б9, с. 764.
102. Панайотов И. М., Цветанов Х. Б., Берлинова И. В. Там же, 1968, т. Б10, с. 795.
103. Kistler J. P., Friedmann G., Kaempf B. Bull. soc. chim. France, 1968, p. 732.
104. Parrod J., Sinn V., Francois B., Mayer N. J. Polym. Sci., Ser. C, 1968, v. 16, p. 4059.
105. Kistler J. P., Friedmann G., Kaempf B. Rev. gen. caoutch. et plast., 1969, v. 46, p. 989.
106. Mathis C., Francois B. Makromolek. Chem., 1972, B. 156, S. 17.
107. Maleki P., Francois B. Ibid, 1972, B. 156, S. 31.
108. Басова Р. В., Кристалльный Э. В., Пакуро Н. И., Арест-Якубович А. А. Высокомогл. соед., 1975, т. Б17, с. 263.
109. Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А. ДАН СССР, 1970, т. 195, с. 1370.
110. Roth C., Giess E., Gehrke K. Plaste und Kautsch., 1973, B. 20, S. 333.
111. Narita T., Kumitake Y., Tsuruta T. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, S. 3371.
112. Narita T., Kumitake Y., Tsuruta T. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, S. 3371.
113. Фо-сун Ван, Долгопоск Б. А., Ерусалимский Б. Л. Высокомогл. соед., 1960, т. 2, с. 541.
114. Долгопоск Б. А., Ерусалимский Б. Л., Кавуненко А. П., Меркурьева А. В. Там же, 1962, т. 4, с. 1333.
115. Ramsden H. E. Пат. США 3388179 (1965); С. А., 1968, v. 69, 57563.
116. Басова Р. В., Арест-Якубович А. А. Высокомогл. соед., 1976, т. Б18, с. 107.
117. Fujita K., Ohnuma Y., Yasuda H., Tani H. J. Organomet. Chem., 1976, v. 113, p. 201.
118. Yasuda H., Nakano Y., Natsukawa K., Tani H., Macromolecules, 1978, v. 11, p. 586.
119. Ramsden H. E. Пат. США 3351646 (1965); С. А., 1968, v. 68, 497223.
120. Francois B., Mayer N., Sinn V., Parrod J. Compt. rend., 1966, v. 263C, p. 1517.
121. Christmann L., Francois B., Sinn V., Parrod J. Ibid., 1968, v. 267C, p. 143.
122. Mathis C., Francois B. Ibid., v. 274C, p. 1263.

123. Richards D. H. *Polymer*, 1978, v. 19, p. 109.
124. Foster F. C., Binder J. L. *Adv. Chem. Ser.*, v. 17. Washington: Am. Chem. Soc., 1957, p. 7.
125. Livigni R. A., Aggarwal S. L., Hargis I. G. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Тезисы. Ташкент, 1978, т. 2, с. 209.
126. Арест-Якубович А. А., Медведев С. А. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 1066.
127. Багдасарьян А. Х., Бейлин С. И., Воллерштейн Е. Л., Долгоплоск Б. А., Фролов В. М. Высокомол. соед., 1969, т. Б11, с. 243.
128. Шаталов В. П., Кирчевская И. Ю., Самоцветов А. Р., Проскурина Н. П., Таравникова Н. И. ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 1347.
129. Нахманович Б. И., Москаленко Л. Н., Арест-Якубович А. А. Там же, 1974, т. 215, с. 137.
130. Urangeck C. A. J. *Polym. Sci.*, 1971, v. A9, p. 2273.
131. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 69.
132. Kaufmann F., Alev S., Collet A., Schue F. *Europ. Polymer J.*, 1976, v. 12, p. 209.
133. Басова Р. В., Свиридович В. Н., Малкерова Е. Е. Арест-Якубович А. А. В сб.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 84.
134. Worsfold D. J., Wywater S. *Canad. J. Chem.*, 1964, v. 42, p. 2884.
135. Смирнягина Н. А., Тинякова Е. И. ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 109.
136. Гантмахер А. Р. Высокомол. соед., 1971, т. А13, с. 1263.
137. Kuntz I. J. *Polym. Sci.*, 1960, v. 42, p. 299.
138. Франц. пат. 2302311 (1975); РЖХим., 1977, 23С307.
139. Франц. пат. 2338953 (1975); С. А., 1978, v. 88, 90810.
140. Пат. ФРГ 2628380 (1975); С. А., 1977, v. 86, 91448.
141. Welch F. J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 6000.
142. Hsieh H. L. J. *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, v. 14, p. 379.
143. Braun D., Herner M., Johsen U., Kern W. *Makromolek. Chem.*, 1962, B. 51, S. 15.
144. Басова Р. В., Диденко З. Ф., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, с. 272.
145. Басова Р. В., Арест-Якубович А. А., Малкерова Е. Е. Там же, 1974, т. Б16, с. 235.
146. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Шадрин Е. Ю., Никонова Л. В. Там же, 1973, т. Б15, с. 684.
147. Melenevskaya E., Sgonnik V., Dolynskaya E., Erussalimsky B. *Makromolek. Chem.*, 1978, B. 179, C. 2759.
148. Долгоплоск Б. А. Высокомол. соед., 1971, т. А13, с. 325.
149. Aggarwal S. L., Livigni R. A., Hargis I. G. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Тезисы. Ташкент, 1978, т. 2, с. 211.
150. Sout A., Fontanille M., Sygwall P. J. *Polym. Sci., Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, v. 15, p. 659.
151. Поляков Д. К., Спиринов Ю. Л., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 1051.
152. Waack R., Doran M. A., Stevenson Ph. E. J. *Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 2109.
153. Арест-Якубович А. А., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. В сб.: Карбоцепные соединения, вып. 4. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 87.
154. Арест-Якубович А. А., Басова Р. В. Высокомол. соед., 1979, т. Б21, с. 226.
155. Ebel H. F., Wagner B. O. *Ber.*, 1971, B. 104, S. 307.
156. Zollweg R. I. J. *Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 4251.
157. Hogen-Esch T. E., Smid J. J. *Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 318.
158. Bhattacharyya D. N., Lee C. L., Smid J. *Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 608.
159. DeGroof B., Mortier W., VanBeylen M. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 598.
160. Chan L. L., Smid J. J. *Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 695.
161. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 131.
162. Mathis C., Francois B. J. *Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, 1978, v. 16, p. 1297.
163. Нахманович Б. И., Королев В. А., Арест-Якубович А. А. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 1480.
164. Басова Р. В., Козалева Л. Н., Арест-Якубович А. А. Высокомол. соед., 1979, т. Б21, с. 296.
165. Mathis C., Francois B. I *Europ. Discuss. Meeting on Polymer Science. Strasbourg*, 1978, p. 75.
166. De Smet C., Van Beylen M. *Polymer Preprints*, 1980, v. 21, p. 49.
167. Mathis C., Christmann-Lamande L. *Makromolek. Chem.*, 1975, B. 176, S. 931.
168. Mathis C., Christmann-Lamande L., Nuffer R. *Compt. rend.*, 1975, v. 280C, p. 941.
169. Маркевич М. А., Кочетов Е. В. Высокомол. соед., 1971, т. А13, с. 1033.
170. Mathis C., Francois B. *Compt. rend.*, 1978, v. 286C, p. 625.
171. Арест-Якубович А. А., Гантмахер А. Р. ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 1069.
172. Спиринов Ю. Л., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Там же, 1962, т. 146, с. 368.
173. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 1859.