

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

М. Ю. Заремский

**«Кинетика и механизм образования макромолекул»
Часть 2.**

**Методическое пособие для студентов и аспирантов химического
факультета МГУ, обучающихся по специальности
«Высокомолекулярные соединения»**

**Под редакцией
проф., д.х.н. Черниковой Е.В.**

Москва 2022 г.

УДК 66.095.26

Заремский М.Ю. «Кинетика и механизм образования макромолекул. Часть 2». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения». Москва, 2022, 43 с.

Методическое пособие предназначено для углубленного изучения синтеза полимеров в рамках одноименной дисциплины «Кинетика и механизм образования макромолекул» студентами и аспирантами химического факультета МГУ, специализирующимися на кафедре «Высокомолекулярные соединения» (специальность 040501 "Фундаментальная и прикладная химия" и направление подготовки в аспирантуре 040601 "Химические науки", направленность "Высокомолекулярные соединения"). Вторая часть пособия посвящена кинетике и механизму анионной полимеризации.

Утверждено методической комиссией кафедры высокомолекулярные соединения.

Оглавление

Глава 3. Катионная полимеризация.....	4
3.1. Радиационная и свободно-катионная полимеризация.	6
3.2. Иницирующие системы проведения катионной полимеризации	8
3.3. Реакция роста в катионной полимеризации	12
3.4. Реакции ограничения цепи в катионной полимеризации виниловых мономеров	15
3.5. Кинетика катионной полимеризации виниловых мономеров	17
3.5.1. Определение элементарных констант в катионной полимеризации.....	20
3.6. Особые случаи катионной полимеризации	20
3.6.1. Изомеризационная катионная полимеризация	20
3.6.2. α,ω -Полимеризация (катионная циклополимеризация)	22
3.7 Катионная полимеризация гетероциклических мономеров	22
3.7.2. Катионная полимеризация других циклических мономеров	27
3.7.3. Примечание. Полимеризация альдегидов	31
Литература к главе 3	32
Глава 4. Особенности анионной полимеризации.....	32
4.1. Иницирование анионной полимеризации.	33
4.2. Отличительные особенности актов роста и ограничения цепи в анионной полимеризации алкенов.....	36
Для большинства остальных анионных полимеризаций, проводимых в неполярных и полярных органических растворителях, основной тип активных центров – ионные пары.....	37
4.3 Анионная полимеризация по кратным связям невиниловых мономеров	37
4.4. Отличительные особенности анионной полимеризации с раскрытием цикла	39
4.4.1. Анионная полимеризация оксиранов	40
4.4.2. Механизм активированной анионной ПРЦ на примере лактамов.....	41
4.4.3. Особенности анионной ПРЦ циклосилоксанов.....	42
Литература к главе 4	43

Глава 3. Катионная полимеризация

В отличие от радикальной полимеризации, для которой характерны общие закономерности кинетики и механизма элементарных актов, ионная полимеризация в каждом примере индивидуальна, в большей степени это относится к катионной полимеризации, в меньшей – к живой анионной. Можно говорить лишь о некоторых типичных особенностях, а не о законах ионных процессов. Во многом эти особенности одинаковы и для катионных, и для анионных процессов. То же можно сказать и о формировании ММР полимеров. Поэтому в настоящем пособии мы подробно рассмотрим особенности реакций ионной полимеризации на примере катионной, и отметим отличительные черты анионной полимеризации.

Катионная полимеризация была открыта гораздо раньше, чем поняли ее механизм. Изучая электрофильные реакции олефинов, химики-органики в 18–19 веках часто наблюдали осмоление продуктов. Обычно это происходило при добавлении к неопределенным соединениям минеральных кислот или кислот Льюиса. Так впервые был получен полимер скипидара при добавлении в него серной кислоты (Уотсон 1789 г., Англия). Затем так же был заподimerизован стирол (Девиль, 1839 г, Франция) и изобутилен (1873 г, Бутлеров)

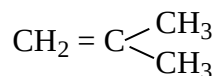
Интенсивное развитие катионной полимеризации началось с середины 40-х годов 20 века после работ Штаудингера, который представил катионную полимеризацию как цепную реакцию с участием положительно заряженных активных центров. В 1948 г. проф. Шилдкнехт с помощью катионной полимеризации получил кристаллический стереорегулярный поливинилизобутиловый эфир. Большой вклад в понимание природы катионной полимеризации внес американский ученый Дж. Кеннеди (вторая половина 20 века).

В промышленном производстве катионная полимеризация не столь востребована, как радикальная. Среди производимых многотоннажных полимеров – полиизобутилен, бутилкаучук (полиизобутилен с добавлением 1 – 5 % изопрена), поливинилизобутиловый эфир и полиформальдегид. Другими важными промышленными полимерами, производимыми методами катионной полимеризации, являются углеводородные смолы, которые получают полимеризацией смесей алифатических или ароматических олефинов – пиролизных фракций нефти.

Мономеры, участвующие в катионной полимеризации ограничены четырьмя классами.

а) Виниловые мономеры с электронно-донорными заместителями:

– 1,1-диалкилолефины; наиболее известен изобутилен:

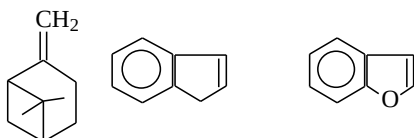


(незамещенные олефины (пропилен, бутилен и т.д.) по катионному механизму не полимеризуются!)

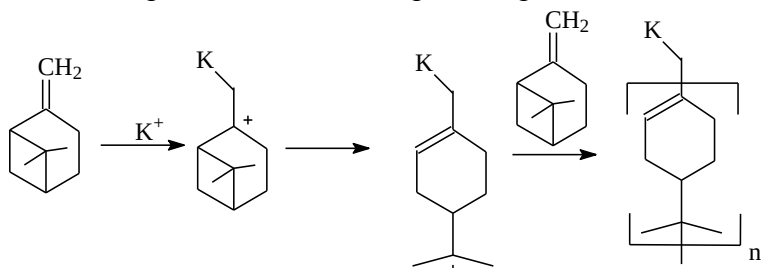
– стирол, α-метилстирол, и их производные (желательно также с электронно-донорными заместителями в бензольном кольце);

– 1,3-диены,

– циклоалкены, например β-пинен, инден и бензофуран:



Непредельные циклические углеводороды полимеризуются с раскрытием двойной связи, а не цикла. В случае β -пинена происходит также раскрытие напряженного циклобутанового цикла с образованием полимера, содержащего циклогексеновые звенья в цепи:

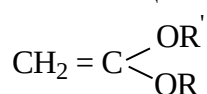


б) Виниловые мономеры с заместителем $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, обладающим положительным (+M) мезомерным эффектом:

– простые виниловые эфиры:

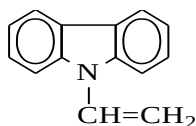
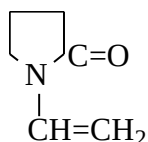


– винилацетали:

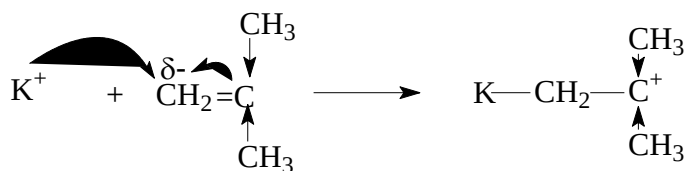


где R – алкил;

– винипирролидон и N-винилкарбазол

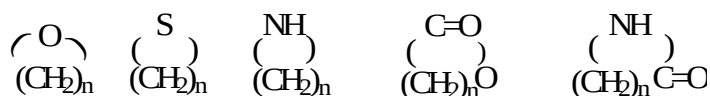


Роль донорного и +M-заместителя двояка: во-первых, он создает избыток электронной плотности на метиленовой группе мономера, что облегчает электрофильную атаку катиона, во-вторых, донорные заместители стабилизируют образующийся карбокатион:



В литературе сложилось несколько наименований углерод-центрированных катионов – ионы карбения (устар.), карбония, карбокатионы и карбокатионы. Мы будем придерживаться термина карбокатионы.

в) Третий тип мономеров, участвующих в катионной полимеризации – это циклические мономеры:



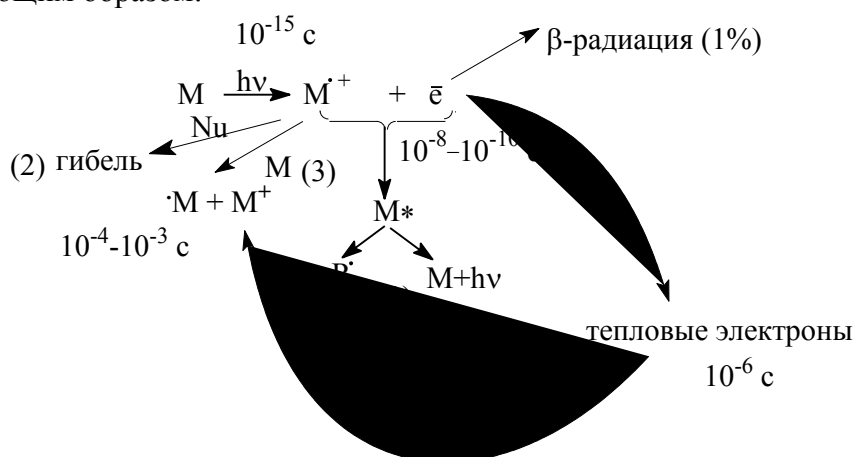
Некоторые из них (триоксан, тетрагидрофуран) могут полимеризоваться лишь по катионному механизму.

г) Четвертый тип – это карбонильные соединения, прежде всего формальдегид. Раскрытие $\text{C}=\text{O}$ связи возможно только по ионному механизму.

3.1. Радиационная и свободно-катионная полимеризация.

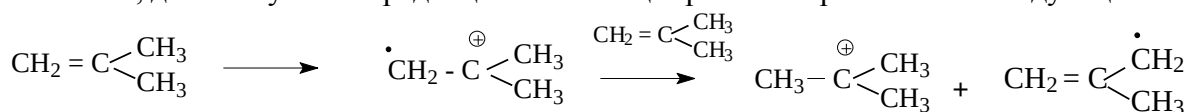
Ранее (глава 2.1) мы упоминали, что под действием гамма-облучения может протекать как радикальная, так и катионная полимеризация. Здесь мы подробно рассмотрим этот процесс. Он интересен прежде всего тем, что, насколько известно, это единственный процесс, в котором может протекать свободно катионная полимеризация. Получить свободные карбокатионы возможно при γ -облучении мономера в блоке, либо в неполярном растворителе при низких температурах.

Изучать этот процесс начали в конце 30-х годов прошлого века, хотя его механизм до сих пор до конца неясен. В нем участвуют радикалы, катионы, анионы, катион-радикалы, анион-радикалы. На основании современных данных сложный механизм радиационной полимеризации стирола, диенов, олефинов, простых виниловых эфиров можно представить следующим образом:



В результате поглощения гамма-кванта молекулой мономера образуются катион-радикал и свободный электрон. Большая часть электронов мгновенно рекомбинирует с катионами. При этом образуется возбужденная частица, которая может либо высвободить энергию в виде тепла, либо превратиться в радикал (путь 1). Примерно 1% электронов удаляется в виде β -радиации. Часть катион-радикалов неизбежно гибнет при взаимодействии с примесями (H_2O , ROH , основания) (путь 2). Оставшиеся катион-радикалы диспропорционируют на радикал и катион (путь 3). И только последний запускает катионный рост цепи.

Так, для изобутилена радиационное иницирование протекает по следующей схеме:



В результате основными активными частицами являются радикалы и лишь их незначительная часть ($\approx 1\%$) – катионами. Скорость гибели карбокатионов на 2 порядка выше, чем их радикальных аналогов. Тем не менее, в определенных условиях основным путем образования полимера в радиационной полимеризации становится катионный. Такое происходит потому, что константа скорости роста катионной цепи на 4 и более порядков выше, чем радикальной (табл. 3.1).

Наглядно переход радикальной радиационной полимеризации в катионную можно проиллюстрировать на примере стирола.

а) При обычной очистке мономера, т.е. в присутствии примесей воды, которая ингибирует катионную полимеризацию, протекает радикальная полимеризация. Порядок скорости по дозе облучения равен 0.5; в этих условиях сополимер с метилметакрилатом имеет статистический состав.

б) При улучшении очистки и осушки мономера пропусканием через колонку с сорбентом (силикагелем) порядок скорости полимеризации по дозе облучения становится близким к 1. Это изменение связано с переходом от радикального механизма

полимеризации к катионному, при котором обрыв цепей происходит на примесях X. Уравнение квазистационарности будет иметь вид:

$$d[K^+]/dt = w_{ин} - k_o'[K^+][X] = 0,$$

а уравнение скорости полимеризации

$$w_{ПМ} = k_p[K^+][M] = k_p w_{ин}[M]/k_o'[X].$$

в) Дальнейшая специальная осушка (над натрий-калиевым сплавом) вызывает увеличение скорости полимеризации, и порядок по дозе облучения опять становится равен 0.5. Это связано с тем, что единственным типом обрыва остается рекомбинация карбокатионов с электронами:

$$w_{ин.} = k_o [K^+] [e^-] = k_o'' [K^+]^2$$

$$w_{ПМ} = k_p w_{ин}^{1/2} [M] / k_o''^{1/2}.$$

Заметим, что это редкий случай квадратичного обрыва в ионной полимеризации. Повышение скорости полимеризации при переходе от радикальной к катионной, как уже говорилось, вызвано резким возрастанием скорости роста цепи (более чем на 5 порядков, табл. 3.1).

Эту необычную зависимость иллюстрирует рисунок 3.1.

Таблица 3.1. Значение констант роста и обрыва в свободно-катионной полимеризации

Мономер	Температура, °С	k_p , л/моль с	k_o , л/моль с
стирол (радикальная)	20	35	2×10^7
стирол	15	3.5×10^6	2.3×10^{11}
α -метилстирол	30	3×10^6	8×10^9
винилизобутиловый эфир	30	3×10^5	
циклопентадиен	-78	6×10^8	9×10^9

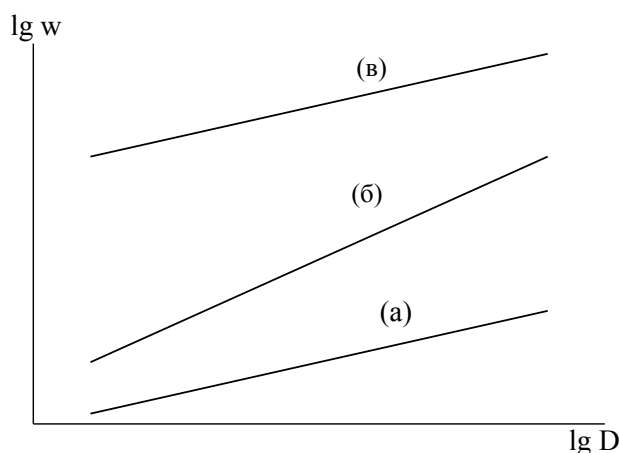


Рисунок 3.1. Зависимость скорости радиационной полимеризации от дозы облучения: (а) в обычных условиях без дополнительной очистки; (б) при дополнительной очистке; (в) в условиях высокой степени очистки и осушки

Для характеристики эффективности радиационного инициирования вводят параметр G_p — радиационный выход — с размерностью числа молекул полимера/100эВ поглощенной энергии. Для диенов эта величина составляет 10 – 100, для акрилатов, метакрилатов, тетрафторэтилена $10^5 - 10^6$.

Степень полимеризации полимера в первом случае описывается законами радикальной полимеризации; во втором и третьем подчиняется уравнению Майо в виде $P_n = k_p[M]/k_o'[X]$ и $P_n = 1/C_M$ соответственно. В последнем случае основной вклад в ограничение материальной цепи вносит передача цепи на мономер, а не квадратичный обрыв. Как видно, степень полимеризации в катионном процессе не зависит от дозы облучения, и вообще, от скорости инициирования. Это типичная особенность почти всех реакций ионной полимеризации будет подробно рассмотрена ниже.

Другой важной особенностью катионной радиационной полимеризации является отрицательная энергия активации (обычно она составляет от -4 до -12 кДж/моль), эта черта также присуща многим ионным процессам и будет рассмотрена ниже.

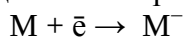
Среди преимуществ радиационной полимеризации отметим следующие.

- "Чистота" полученных полимеров, так как продукт полимеризации не загрязнен остатками инициатора и других добавок.
- Возможность полимеризации мономеров, даже таких, которые не полимеризуются другими способами (например, фторированных, виниленовых, аллильных).
- Возможность проведения твердофазной полимеризации.
- Возможность проведения полимеризации в труднодоступных местах технологических конструкций.
- Отрицательная энергия активации, позволяющая проводить синтез при пониженной температуре.
- В случае высокой степени очистки мономера этот метод дает максимально достижимую ММ полимеров, например 2×10^7 для ПС.

Основных недостатков у радиационной полимеризации два:

- необходимость высокой степени защиты от гамма-облучения;
- высокая вероятность вторичных реакций – сшивания, деструкции и т.п.

В заключение отметим, что возможно также протекание радиационной полимеризации по анионному механизму. Для этого необходим захват мономером свободного электрона



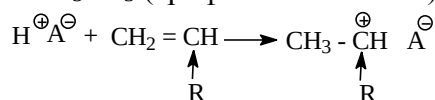
Эта реакция осуществима для мономеров с сильными электронно-акцепторными заместителями – нитроэтилена, винилиденфторида, винилиденцианида. Для акрилатов и метакрилатов радиационная полимеризация протекает исключительно по радикальному механизму.

3.2. Иницирующие системы проведения катионной полимеризации

В качестве инициаторов катионной полимеризации выступают электрофильные соединения.

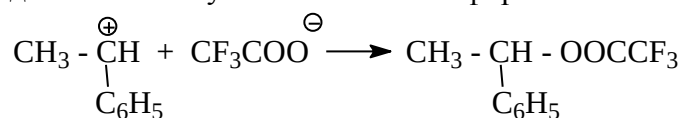
1) Протонные кислоты

Для иницирования реакции применяют кислоты, с объемными анионами со слабыми нуклеофильными свойствами. Это способствует эффективному разделению зарядов. Так, для иницирования используются концентрированные H_2SO_4 , $HClO_4$, $HFSO_3$, HCF_3SO_3 (трифлиевая кислота), трифтор(хлор)уксусная кислоты.



Галогеноводородные кислоты не следует использовать для иницирования катионной полимеризации, т.к. галоген-анион – сильный нуклеофил и легко присоединяется по $C=C$ связи мономера.

В ионной полимеризации принципиально важен порядок смешения компонентов. Например, в реакции стирола с CF_3COOH от порядка смешения реагентов зависит природа продукта. При добавлении CF_3COOH к стиролу идет не полимеризация, а электрофильное присоединение – получается сложный эфир.



При обратном добавлении идет полимеризация с получением полистирола молекулярной массы ≈ 30000 . Такая картина характерна и для других неполярных мономеров, в которых инициатор малодиссоциирован, противоионы расположены близко

и не сольватированы, в результате чего происходит их рекомбинация. При обратном добавлении среда полярна, ионы диссоциированы и сольватированы, поэтому идет цепная полимеризация. Такого эффекта не могло быть в радикальной полимеризации, где от перемены порядка смешения инициатора и мономера ничего не менялось. Это первый пример, который отражает общее правило всех ионных полимеризаций – их высокую чувствительность к изменению условий.

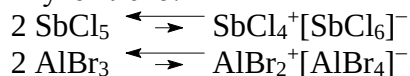
Второе принципиальное отличие в механизме иницирования катионной/анионной полимеризации от радикальной – зависимость других элементарных констант от природы инициатора, что отражается в сильной степени на ММ продукта (табл. 3.2). Например, минеральные кислоты HBr, HFSO₃, H₂SO₄, HClO₄ одинаково легко запускают катионную полимеризацию стирола в CH₂Cl₂ поскольку все эти кислоты – сильные. Но отношение k_p/k_o меняется на два порядка. К указанному различию приводит разная нуклеофильность анионов, которая падает от Br⁻ к ClO₄⁻.

Таблица 3.2. Влияние природы инициатора на элементарные константы роста и обрыва цепи в катионной полимеризации

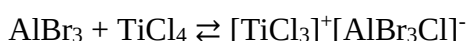
Кислота	HBr	HFSO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄
k_p/k_o	30	500	800	20 000

2) *Кислоты Льюиса* – Второй класс возбудителей катионной полимеризации – BF₃, SnCl₄, SbF₅, AlCl₃, TiBr₄. Они имеют гораздо большее практическое значение, чем протонные кислоты. Как правило, их применяют с соинициаторами – донорами протонов.

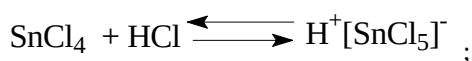
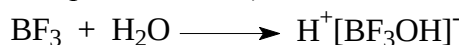
В отсутствие соинициатора иницирование идет медленно, т.к. молекулы кислот Льюиса в малополярных средах имеют ковалентный характер связи. Равновесие ионной диссоциации почти нацело сдвинуто влево:



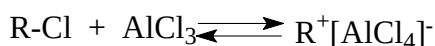
Однако при смешении двух кислот Льюиса разной силы происходит бурное иницирование вследствие диспропорционирования между сильной и слабой кислотой, в результате чего первая становится анионом, а вторая иницирующим катионом. Среди сильных кислот Льюиса выделяют VOCl₃, и различные галогениды и алкилгалогениды алюминия; среди слабых – TiCl₄, SnCl₄, ZnBr₂, ZnCl₂. Например, в паре AlBr₃ и TiCl₄ идет реакция:



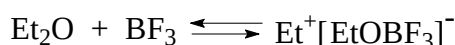
3) Наиболее простой способ иницирования катионной полимеризации – *кислотой Льюиса в присутствии соинициаторов*. Ими могут быть: протонные соединения (вода, спирты, кислоты)



алкилгалогениды



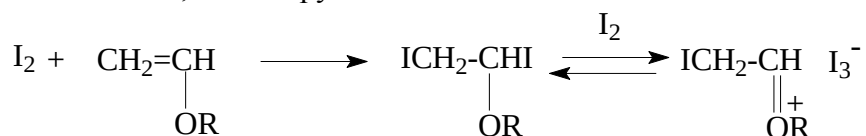
простые эфиры



Отметим необходимость контроля содержания H₂O или других соинициаторов. Для каждой иницирующей бинарной системы существует свое оптимальное соотношение инициатора к соинициатору. При данном соотношении скорость полимеризации максимальна, а изменение этого соотношения в ту или иную сторону приводит к уменьшению скорости и выхода полимера.

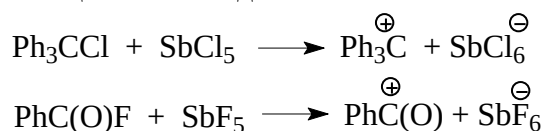
4) Инициаторы полимеризации активных мономеров

Если инициатор дает малоактивные катионы, то он пригоден для инициирования полимеризации только активных мономеров, таких как *n*-метоксистирол (но не стирол!), виниловые простые эфиры, винилкарбазол. К числу таких инициаторов следует отнести иод и его галогениды ICl и IBr, иницирующие по схеме:

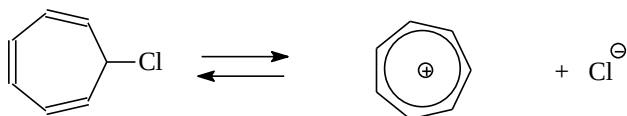


В случае галогенида иода противоионом служит ICl₂⁻ или IBr₂⁻. Забегая вперед, скажем, что при добавлении к иоду HI реализуется живая катионная полимеризация.

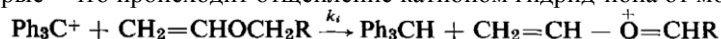
Другим примером таких инициаторов являются стабильные катионы, образующиеся из ониевых солей (карбония, оксония и др.) с объемными анионами (ClO₄⁻, SbCl₆⁻, SbF₆⁻). Из них наиболее известен трифенилметильный (триметильный) катион. С одной стороны, эти соли легко диссоциируют на свободные ионы, практически мгновенно и количественно. С другой стороны, образующиеся свободные катионы настолько стабильны, что могут присоединяться только по двойным связям, активированным сильными донорными заместителями. Обычно свободные катионы получают *in situ* в полимеризате по реакции кислоты Льюиса с арил- или ацилгалогенидом:



Известны и ароматические стабильные катионы, например тропильный (циклогептатриенильный):



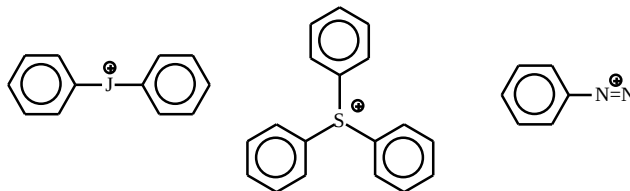
По вопросу механизма иницирования стабильными катионами в 60-70-е годы прошлого века шла дискуссия между советскими и английскими учеными. Первые полагали, что идет обыкновенное присоединение катиона по двойной связи. Вторые – что происходит отщепление катионом гидрид-иона от мономера:



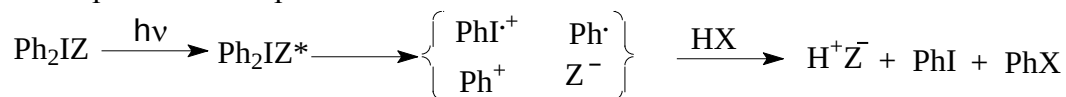
В настоящее время первый механизм считается общепринятым.

5) Фотоиницирование

Применительно к катионной полимеризации оно было открыто Кривелло в 1980-е годы. Инициаторами служат соли трифенилсульфония, диарилиодония, арилдиазония с объемными анионами BF₄⁻, SbF₆⁻, Al[OC(CF₃)₃]₄⁻:



При поглощении кванта света инициатор переходит в возбужденное синглетное состояние, которое дезактивируется путем гомолитического и гетеролитического распада связей. Возникают различные промежуточные частицы – катионы, радикалы, катион-радикалы, конечная судьба которых – отщепление протона от мономера, растворителя или примеси с образованием протонной кислоты:



В результате фотоинициатор работает как генератор протонов.

Катионное фотоиницирование используют в тех же целях, что и в радикальной полимеризации, прежде всего для фотоотверждения лакокрасочных покрытий на основе эпоксидов. Последнее время катионное инициирование все чаще применяют в 3D-печати с использованием бифункциональных мономеров, способных к сшиванию. Преимущество катионной фотополимеризации в последнем случае обусловлено ее нечувствительностью к кислороду.

Переходя к описанию кинетики инициирования ионной полимеризации надо иметь в виду две особенности:

- 1) скорость инициирования почти всегда определяется скоростью присоединения иона к мономеру;
- 2) не существует общего кинетического уравнения для скорости инициирования, в каждой системе она индивидуальна.

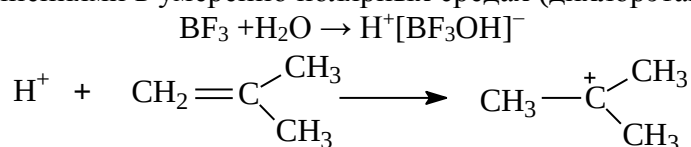
Можно выделить несколько кинетических типов инициирования.

(а) Мгновенное инициирование

Оно присуще реакциям в высокополярных растворителях с сильным сольватирующим действием ($C_6H_5NO_2$, жидкий SO_2 , ионные жидкости), все инициирующие центры быстро переходят в центры роста. В этом случае реакция инициирования не оказывает влияния на общую скорость полимеризации.

(б) Инициирование с необратимым образованием катионов

К этому типу относятся реакции инициирования сильными кислотами Льюиса в паре с протонными соединениями в умеренно полярных средах (дихлорэтан, CH_2Cl_2):



Первая реакция происходит мгновенно и количественно, а скорость инициирования описывается скоростью присоединения протона к мономеру:

$$w_i = k_i[I][M]$$

(в) Инициирование с обратимым образованием катионов

Если кислота Льюиса слабая, то в отличие от предыдущего примера, не все молекулы инициатора превращаются в ионы. Концентрация катионов определяется константой диссоциации K:

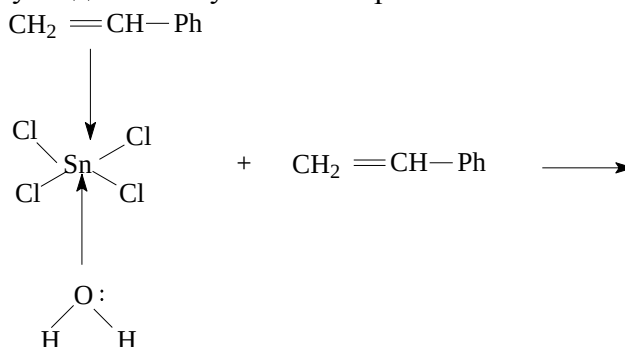


Уравнение для скорости инициирования приобретает вид:

$$w_i = Kk_i[I][Coин][M]$$

(г) Инициирование в неполярных средах

Механизм и кинетика реакции инициирования катионной полимеризации неактивных мономеров в неполярных и малополярных растворителях (бензол, алканы, CCl_4) зависит от многих факторов. Обычно в этих условиях важна реакция комплексообразования мономера с инициатором, в приведенном ниже примере в инициировании участвуют две молекулы мономера:



Скорость реакции имеет второй порядок по концентрации мономера

$$w_{\text{и}} = Kk_{\text{и}}[I][\text{Соин}][M]^2$$

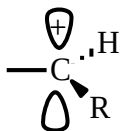
На самом деле, разобранные примеры – это некая степень идеализации. В реальных процессах порядок скорости инициирования по мономеру и инициатору, как правило, отличается от целых чисел, поскольку в элементарном акте инициирования может участвовать разное количество молекул. Например, при инициировании полимеризации изобутилвинилового эфира с помощью молекулярного иода порядок скорости инициирования по его концентрации равен целым числам 1 и 2 в дихлорэтано и гексано соответственно. Однако при переходе к полимеризации *n*-метоксистирола эти значения становятся дробными: 1.3 – в дихлорэтано и 2.3 – в CCl_4 . Как можно заметить, выполняется правило: чем менее полярно мономер и растворитель, тем выше порядок скорости инициирования по концентрации инициатора.

Задача определения скорости инициирования в катионной полимеризации намного более сложная, чем в радикальной. Карбокатионы – активные частицы (еще более активные, чем радикалы), поэтому их стационарная концентрация мала и лежит за пределами чувствительности спектральных приборов. Хотя карбокатионы имеют широкие полосы поглощения в УФ-области, коэффициент экстинкции этих полос невелик.

Поэтому надежным методом измерения скорости инициирования остается метод ингибирования (см раздел 2.1). В качестве катионных ингибиторов используют ди-*трет*-бутилфенол, сильные органические основания.

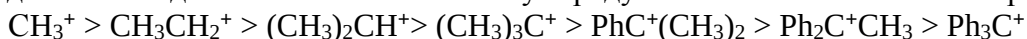
2.3. Реакция роста в катионной полимеризации

Прежде, чем перейти к описанию особенностей стадии роста в катионной полимеризации, следует отметить, что среди всех активных центров роста карбокатионы – самые активные. Дело в том, что структура карбокатионов – самая выгодная с точки зрения присоединения по двойной связи:



Он имеет sp^2 -гибридизацию, при которой центральный углерод и три соседних атома лежат в одной плоскости. При этом вакантная p -орбиталь расположена перпендикулярно этой плоскости. В радикальном центре она занята свободным электроном, а в анионной – электронной парой. Поэтому нет никаких электростатических препятствий к взаимодействию катионного центра с π -связью олефина.

Ряд активностей карбокатионов в зависимости от природы заместителя в реакциях присоединения по двойной связи соответствует ряду активностей аналогичных радикалов.



Активность катионов закономерно понижается от первичных к третичным, от алифатических к ароматическим. Во-первых, это обусловлено индуктивным влиянием заместителей. Чем выше положительный индуктивный эффект заместителей, тем меньше положительный заряд на атоме С и тем меньше его реакционная способность. Во-вторых, это связано со стерическими ограничениями.

Для реализации катионной полимеризации оптимальными являются мономеры, дающие третичный углеродный катион (или вторичный, но с сильным донорным заместителем). В противном случае из-за повышенной активности первичных или нестабилизированных вторичных карбокатионов возможны побочные реакции, прежде всего изомеризации и передачи цепи. По этой причине в катионной полимеризации легко полимеризуются изобутилен и изопрен, но не полимеризуются этилен и незамещенные α -олефины. Общий ряд активности карбокатионов в катионной полимеризации выглядит следующим образом

Обозначив общую концентрацию активных центров C_0 , и степень диссоциации ионных пар α , получаем

$$w_{\text{ПМ}} = k_p^{\text{эф}} C_0[M],$$

где $k_p^{\text{эф}} = \alpha k_p^+ + (1 - \alpha)k_p^{\pm}$.

Решив квадратное уравнение относительно концентрации свободных ионов

$$K_D = \frac{[\sim R^+][A^-]}{[\sim R^+A^-]} = \frac{[\sim R^+]^2}{[\sim R^+A^-]},$$

можно найти их долю в полимеризате:

$$[R^+] = -\frac{K_D}{2} + \left(\frac{K_D + 4K_D[C]_0}{2}\right)^{0.5}$$

$$\frac{[R^+]}{[R^+A^-]} = \frac{(1 + 4C_0/K_D)^{1/2}}{2C_0/K_D + 1 - (1 + 4C_0/K_D)^{1/2}}$$

Напомним из курса электрохимии, что степень диссоциации возрастает:

- 1) с уменьшением C_0 (эффект разведения Оствальда);
- 2) с ростом полярности растворителя;
- 3) с понижением температуры, так как возрастает диэлектрическая проницаемость.

Однако напрямую связать степень диссоциации со скоростью роста в катионной полимеризации нельзя. Обычно считается, что эффективная константа роста возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя вследствие повышения степени диссоциации ионных пар. Однако это справедливо до тех пор, пока используют мало и среднеполярные растворители ($\epsilon < 10$), в которых сосуществуют ионные пары и свободные ионы (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Эффективная константа роста цепи в катионной полимеризации *n*-метоксистирила под действием иода, 30 °С

растворитель	ϵ	k_p , л/моль·с
CH ₂ Cl ₂	9	17
CH ₂ Cl ₂ /CCl ₄ , 3/1		1.8
CH ₂ Cl ₂ /CCl ₄ , 1/1		0.31
CCl ₄	2.2	0.12

В высокополярных растворителях ($\epsilon \geq 10$) таких, как нитропроизводные, преобладает другой эффект: в этих растворителях происходит полная диссоциация ионных пар, и чем больше полярность, тем сильнее сольватирование карбкатиона диполями молекул растворителя, и соответственно – стабильнее активный центр и ниже константа роста цепи k_p^+ (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Константа роста цепи в свободно-катионной полимеризации изопропилвинилового эфира под действием γ -облучения, 30 °С

Растворитель	ϵ	k_p^+ , л/моль·с
бензол	2.7	57
в массе	3	130
эфир	3.7	34
CH ₂ Cl ₂	9	1.5
нитрометан	19.5	0.02

Неоднозначно на скорость роста в катионной полимеризации влияет и температура. С одной стороны, энергия активации реакции роста положительная, что приводит к одновременному росту k_p^+ , $k_p^{\pm}$ и k_p^c (табл. 3.5). Но с другой стороны, с ростом температуры понижается степень диссоциации ионных пар. Результат зависит от того, какой фактор

оказывается сильнее. В целом, энергия активации стадии роста близка к 0, или имеет слабо положительное значение (8 – 25 кДж/моль). Еще раз оговоримся, что влияние указанных факторов – температуры и полярности среды на скорость роста в катионной полимеризации значительно слабее, чем в анионной.

Таблица 3.5. Значение констант роста в катионной полимеризации

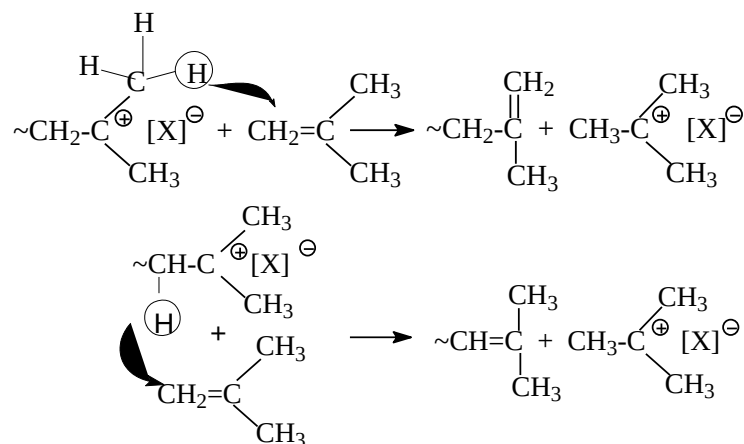
мономер	инициатор	T, °C	k_p^+ , л/моль с	$k_p^\pm$, л/моль с
N-винилкарбазол	$\text{Ph}_3\text{C}[\text{SbCl}_6]$	0	$4,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$
		20	$6 \cdot 10^5$	-
стирол	HClO_4	-80	$2,0 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$
		-60	$2,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$
	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ДХЭ)	20 ⁰	$1,2 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$

3.4. Реакции ограничения цепи в катионной полимеризации виниловых мономеров

Для ионной полимеризации не характерна реакция обрыва цепи; основной вид ограничения цепи – это передача цепи. Для катионной полимеризации она осуществляется за счет миграции протона с конца растущего карбокатиона на любое соединение присутствующее в реакционной смеси.

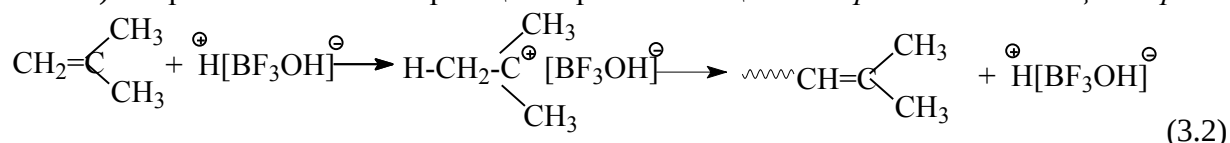
1) Наиболее характерный вид передачи катионной цепи – *на мономер*. Наличие положительного заряда на конце растущей цепи приводит к усилению кислых свойств протонов в β -положении к активному центру. Для стирола, виниловых эфиров и изобутилена доля положительного заряда на концевом β -H достигает 7 – 12 %. Поскольку эти момеры легко присоединяют протон, то неизбежно протекает реакция отщепления протона от конца цепи, и его присоединение к мономеру. Статистический характер этой реакции делает катионную полимеризацию неконтролируемой.

Для винилиденовых мономеров (например, изобутилена) возможны два пути реакции:



Выбор пути зависит от природы противоиона. Для виниловых мономеров единственный путь реакции – второй.

2) Вторая по значимости реакция ограничения цепи – *передача на соинициатор*:

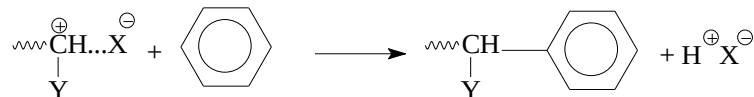


Поскольку противоион соинициатора превосходит по основности мономер, он является более эффективным конкурентом последнего в атаке карбокатиона. Поэтому очень

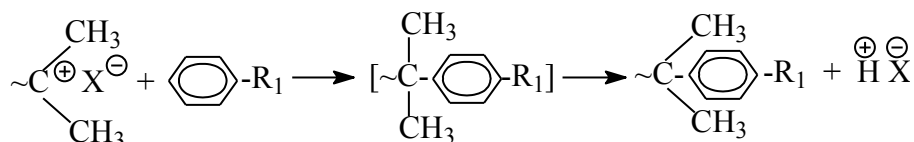
важно правильно выбрать соотношение инициатор/соинициатор так, чтобы он увеличивал эффективность инициирования, но при этом не снижал "эффективность" роста цепи.

По этой же причине реакция (3.2) становится основной реакцией ограничения цепи на глубоких конверсиях, когда концентрация мономера заметно снижается.

3) Передача цепи *на растворитель* наиболее характерна для ароматических соединений – по механизму S_E2 -алкилирования. В простейшем случае для бензола реакция выглядит так:



Для замещенных ароматических растворителей и для винилиденовых мономеров в силу стерических ограничений алкилирование идет в *мета*- и *пара*-положение:



Скорость этой реакции определяется законами электрофильного замещения (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Константа передачи на ряд ароматических соединений при катионной полимеризации стирола (SnCl_4)

Растворитель	бензол	кумол	Толуол	п-ксилол	п-анизол	м-ксилол
$C_s \cdot 10^3$	2.2	6	8.8	10.5	16.2	134

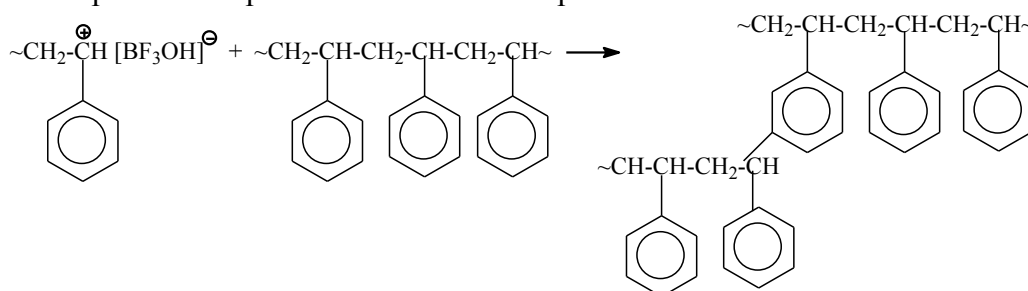
Скорость передачи цепи на мономер, растворитель, соинициатор изменяется по тем же правилам, что и скорость роста цепи: она растет с увеличением полярности растворителя и силы кислоты Льюиса, т.е. с ростом степени диссоциации карбокатиона. Однако на скорость роста названные факторы влияют в большей степени, чем на скорость передачи. Поэтому безразмерная константа передачи C падает с увеличением кислотности инициатора в ряду: $\text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3$ (табл. 3.7) и снижается с ростом полярности среды. Энергия активации передачи цепи, как правило несколько выше, чем роста, поэтому с ростом температуры величина C повышается.

Таблица 3.7. Константа передачи на мономер при катионной полимеризации стирола в бензоле при 30 °C

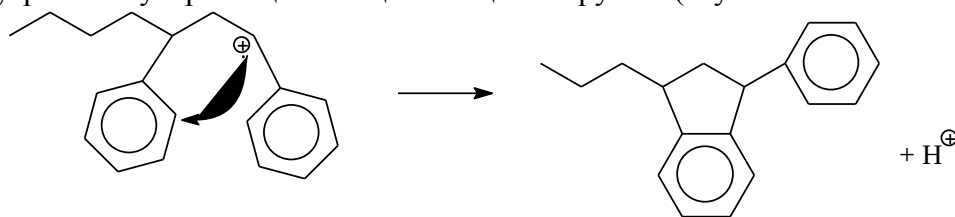
Инициатор	TiCl_4	SnCl_4	FeCl_3	BF_3
$C_M \cdot 10^3$	20	19	12	8.2

Поскольку катионы, образующиеся при передаче цепи на растворитель или на соинициатор, по активности существенно уступают карбокатионам, то реакцию передачи на эти вещества правильнее было бы называть слабым ингибированием.

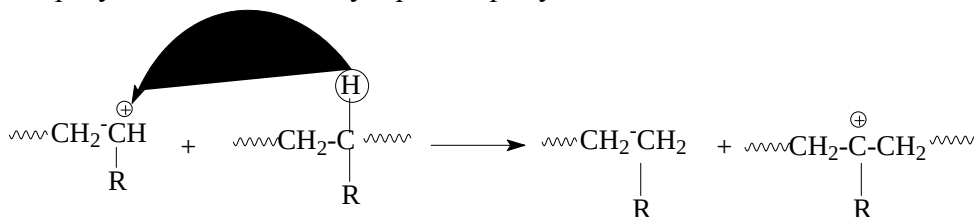
4) Передача цепи *на полимер* более вероятна для ароматических мономеров – стирола и его производных по указанному выше механизму электрофильного замещения в ядре. Она приводит к образованию разветвленных полимеров:



или к внутримолекулярной циклизации концевой группы ("кусания себя за хвост"):

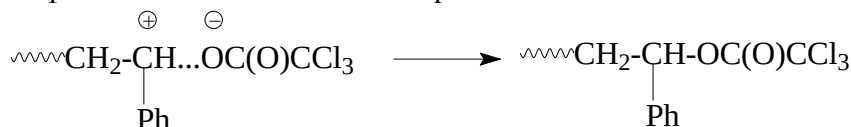


Для полимеризации первичных α -олефинов (пропилена, бутилена и т.д.) с самого начала роста цепи высоко вероятна реакция передачи цепи на полимер по механизму переноса гидрид-аниона с формированием более устойчивого третичного карбокатиона. В результате образуются низкомолекулярные продукты.

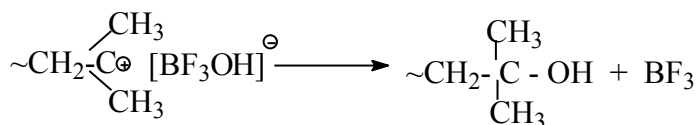


Эта реакция и служит причиной неспособности первичных α -олефинов к катионной полимеризации.

5) *Истинный обрыв* в катионной полимеризации, хотя и маловероятен, всё же возможен. Он протекает либо по реакции спонтанной нейтрализации между активным центром и нуклеофильным анионом инициатора:

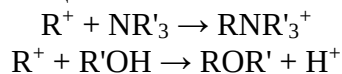


либо соинициатора:



Снизить вероятность нейтрализации можно, проводя полимеризацию в полярных растворителях, сольватирующих противоион, а также понижая реакционную температуру.

6) *Обрыв на примесях* – аминах, спиртах, серосодержащих соединениях также частый случай в ионной полимеризации:



3.5. Кинетика катионной полимеризации виниловых мономеров

При рассмотрении кинетических закономерностей катионной полимеризации необходимо иметь ввиду, что в отличие от радикальной полимеризации, в ионной нет общих кинетических законов. Кинетика катионной полимеризации, как правило, нестационарна. Это связано с тем, что активные центры сосуществуют в различных формах; их соотношение меняется не только в зависимости от концентрации реагентов, но и по ходу полимеризации. Однако для упрощения обычно рассматривают идеализированные модели с установлением квазистационарности по карбокатионам.

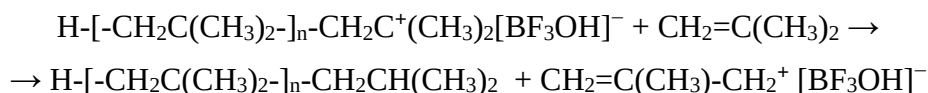
Один из таких подходов разобран в учебнике каф. ВМС МГУ под ред. Зезина [с.218]. Однако он касается частого случая, когда концентрация иницирующего комплекса тождественна концентрации инициатора. Более общий случай, который учитывает установление динамического равновесия при образовании активных центров, рассмотрен в учебнике Odian [p.389]. Он учитывает установление равновесия между диссоциированной

и недиссоциированной формой инициатора. В этом случае скорость полимеризации выражается как:

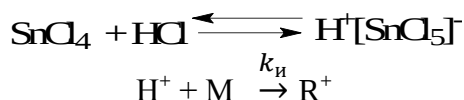
$$w_{\text{ПМ}} = (Kk_p k_i / k_o) [I] [\text{Соин}] [M]^2$$

В обоих примерах ограничение цепи происходит путем обрыва на противоионах, а скорость катионной полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и первой степени концентрации инициатора.

Однако в большинстве случаев катионной полимеризации ограничение цепи – это передача цепи на мономер, которая приводит к гибели не только материальной, но и кинетической цепи. Например, при полимеризации изобутилена передача цепи приводит к формированию неактивного аллильного катиона:



Рассмотрим кинетику полимеризации для этого случая. В качестве примера возьмем иницирующую систему со слабой кислотой Льюиса:



В этом случае скорость реакции иницирования определяется скоростью присоединения протона к мономеру, а концентрация протонов находится по закону действующих масс:

$$w_i = Kk_i [I] [\text{Соин}] [M],$$

где K – константа равновесия образования комплекса.

При ограничении цепи путем передачи на мономер принцип стационарности выражается уравнением:

$$Kk_i [I] [\text{Соин}] [M] = k_o [\text{R}^+] [M],$$

а общая скорость полимеризации, соответственно:

$$w_{\text{ПМ}} = (Kk_p k_i / k_o) [I] [\text{Соин}] [M]$$

Степень полимеризации будет определяться отношением скоростей роста цепи и передачи цепи на мономер:

$$P_n = 1/C_M$$

Обратим внимание на то, что в этом случае скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера. Это обусловлено тем, что он принимает участие в трех элементарных актах – иницирования, роста и ограничения цепи. Степень же полимеризации продуктов не зависит ни от концентрации инициатора, ни – мономера. Первое связано с тем, что макромолекулы растут "не чувствуя" друг от друга; второе – с тем что мономер вступает в реакцию ограничения цепи. Эта модель наиболее адекватна эксперименту. Однако следует помнить, что в каждой конкретной системе кинетические порядки могут изменяться. Порядок скорости полимеризации по инициатору может находиться в интервале от 0 до 2 и выше. Порядок по мономеру в большинстве процессов близок к 1, хотя может быть и меньше, и больше. Все определяется тем, что названные реагенты могут принимать участие в нескольких элементарных актах.

ММР полимеров в катионной полимеризации должно отвечать распределению по типу "мономолекулярного обрыва" (см. главу 2), однако на практике ММР обычно шире, и коэффициент полидисперсности выше 2.

В целом, энергия активации роста в катионной полимеризации мала <25 кДж/моль и стремится к 0 при полимеризации на свободных ионах. С другой стороны, при уменьшении температуры диэлектрическая проницаемость среды возрастает, и соответственно возрастает доля активных центров в виде свободных ионов. Как уже говорилось, это приводит к возрастанию общей константы роста. Часто случается такая ситуация, что указанное увеличение константы роста превышает ее Аррениусово понижение. Кроме того, энергия активации обрыва цепи путем нейтрализации активного

центра, как правило, выше энергии активации роста. Все это приводит к тому, что с ростом температуры скорость катионной полимеризации падает. Падает и степень полимеризации полимера, потому что, как правило, энергия активации передачи цепи на мономер тоже выше энергии активации роста.

Общим правилом в катионной полимеризации служит наличие нескольких кинетических температурных областей. Например, в полимеризации стирола, инициированной хлорной кислотой, существует 3 таких области. При температуре ниже -90°C инициирование происходит мгновенно, рост цепи осуществляется на свободных ионах, обрыв цепи практически отсутствует и ограничение цепи идет по реакции передачи цепи на мономер. Скорость полимеризации пропорциональна первой степени концентрации мономера и инициатора. Эта стадия характеризуется энергией активации близкой к 0. В интервале от -90 до $+30^{\circ}\text{C}$ действуют те же кинетические законы, но эффективная константа скорости полимеризации резко падает. Энергия активации процесса равна $2 - 3$ кДж/моль. В этой области происходит переход от полимеризации на свободных ионах к ионным парам. При более высокой температуре наблюдается окрашивание полимеризата в желтый цвет, что говорит о том, что ограничение цепи осуществляется путем изомеризации активного центра в неактивный ароматический индонильный катион. На этой стадии скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации инициатора и не зависит от концентрации мономера.

Аналогичная картина характерна и для температурных законов изменения ММ полимера (рис. 3.2). Для полимеризации изобутилена наблюдается перегиб в зависимости ММ, отвечающий переходу от полимеризации на ионных парах к свободным ионам при -100°C . Кажущаяся энергия активации составляет -23 и -3 кДж/моль в первой и второй кинетической области. С целью получения высокомолекулярного продукта, катионную полимеризацию обычно проводят при пониженных температурах.

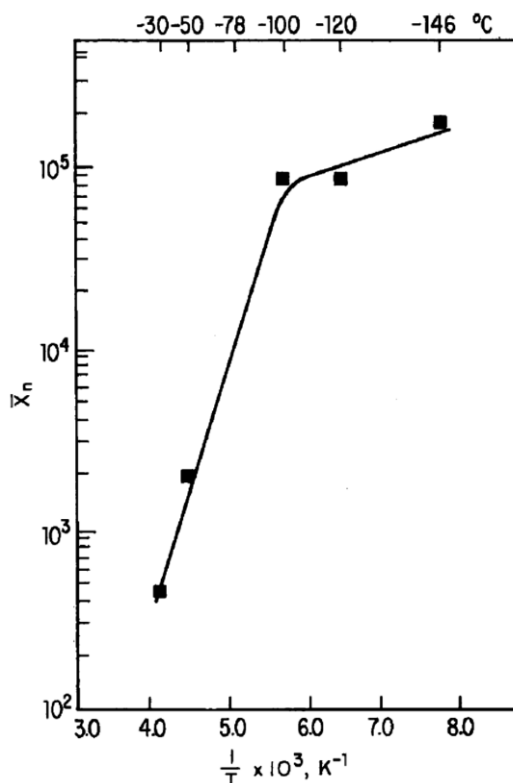


Рисунок 3.2. Зависимость степени полимеризации полиизобутилена, полученного катионной полимеризацией с участием AlCl_3 , от температуры

Еще одной особенностью катионной полимеризации является отсутствие стационарности по карбкатионам. Обычно скорость инициирования выше скорости обрыва. Это приводит к возрастанию концентрации активных центров в ходе реакции. Однако к

концу полимеризации часть карбкатионов гибнет вследствие побочных реакций. В результате в ходе полимеризации концентрация карбкатионов проходит через максимум. Указанная нестационарность вызывает, с одной стороны, высокую скорость полимеризации (часто весь процесс происходит менее чем за одну минуту). С другой стороны, это приводит к значительному уширению ММР полимера к концу полимеризации.

3.5.1. Определение элементарных констант в катионной полимеризации

Кинетические константы актов передачи цепи или обрыва измеряют по методу Майо, так же как описано в главе 2. Задача определения эффективной константы роста цепи сводится к измерению концентрации активных центров, поскольку приведенная скорость полимеризации равна

$$w/[M] = k_p[R^+]$$

Решить названную задачу намного сложнее, чем в радикальной полимеризации, поскольку найти количество активных центров разной природы очень трудно. Эта задача в каждой системе решается индивидуально. В целом существует два общих подхода для определения концентрации активных центров.

1) Метод ингибирования

В полимеризат вводят сильный ингибитор, например, 2-бромтиофен, аллилтриметилсилан, который обрывает все растущие цепи с образованием характерных концевых групп. Далее аналитическими методами определяют содержание этих групп в полимере.

В другом варианте данного метода измеряют степень полимеризации продукта и находят константу роста из выражения:

$$P_n = (k_p [M][R^+]) / (k_{\text{ing}} [\text{Ing}] / [R^+]),$$

полагая, что константа ингибирования лежит в кинетической области, т.е. $k_{\text{ing}} = 3 \times 10^9$ л/моль·с.

2) Спектральный метод

В некоторых случаях карбкатионы окрашены в видимой-УФ области, что позволяет найти их концентрацию.

Для определения абсолютных констант роста цепи k_{p^+} и $k_{p^\pm}$ сдвигают равновесие (3.1) в сторону свободных ионов по закону разведения Оствальда, и находят величину k_{p^+} . После этого сдвигают равновесие (3.1) в сторону ионных пар путем добавления соли (повышения ионной силы) и измеряют $k_{p^\pm}$.

3.6. Особые случаи катионной полимеризации

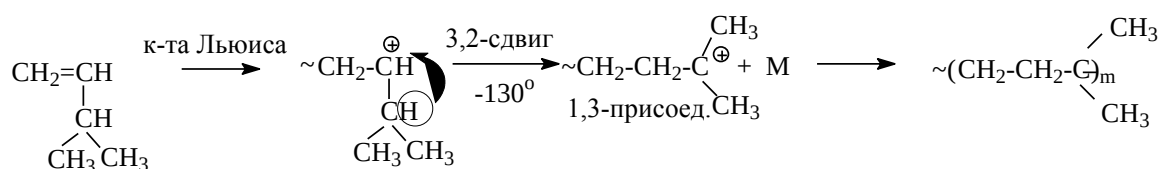
3.6.1. Изомеризационная катионная полимеризация

Реакция полимеризации, когда каждому элементарному акту роста предшествует та или иная изомеризация активного центра в принципе возможна для любого полимеризационного механизма: радикального, катионного, анионного, но высокая активность и нестабильность вторичных карбкатионов, делает ее наиболее характерной для катионной полимеризации. Возможны различные типы изомеризации.

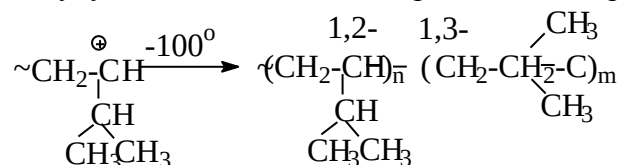
а) Перегруппировка с гидридным сдвигом

Гидридный сдвиг происходит при полимеризации α -олефинов изо-строения, у которых возможна перегруппировка вторичного карбкатиона в третичный, например, при полимеризации изопентена (3-метилбутена-1). Такая реакция происходит, потому что третичная структура катиона термодинамически более выгодна, чем вторичная. Соответственно, ее формирование имеет меньшую энергию активации.

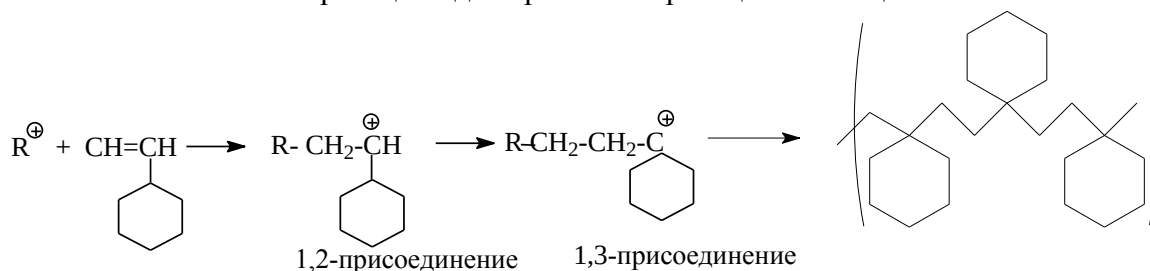
При -130°C изомеризация за счет 3,2-сдвига протона успевает пройти полностью и образует кристаллический 1,3-гомополимер.



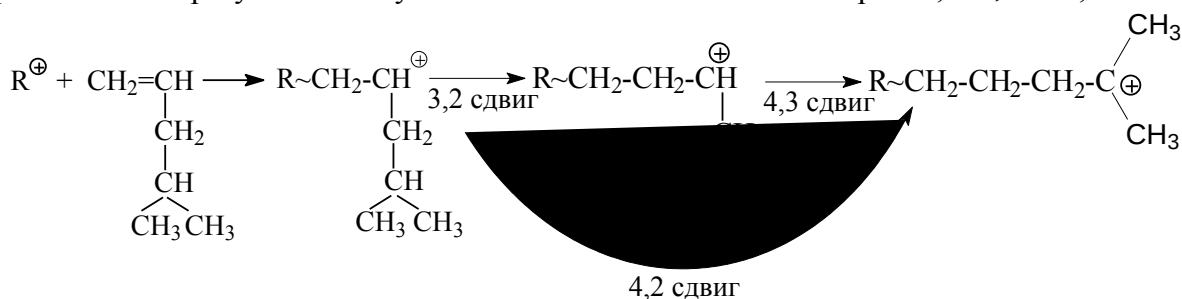
При температурах $\geq -100^\circ\text{C}$ сосуществуют два типа активных центров и формируется аморфный каучукоподобный сополимер 1,2- и 1,3- структуры.



Аналогичная изомеризация идет при полимеризации винилциклогексана



При полимеризации 4-метилпентена-1 может идти 4,2-гидридный сдвиг на большее расстояние. В результате получается статистический сополимер из 1,2- 1,3- и 1,4-звеньев:

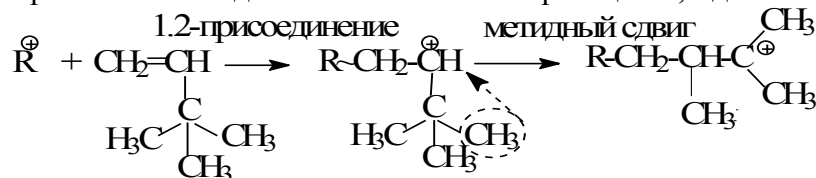


Общими правилами с ростом температуры для таких процессов являются

- понижение селективности присоединения;
- уменьшение скорости полимеризации из-за увеличения доли вторичных активных центров, экранированных заместителем;
- снижение степени полимеризации полимера по той же причине.

(б) Перегруппировка с метидным сдвигом

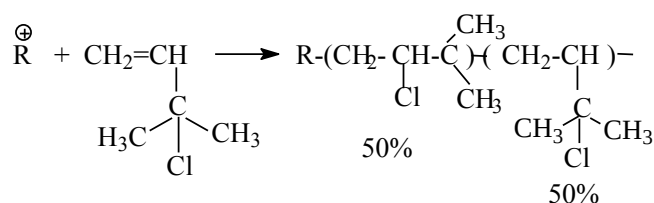
Такая перегруппировка описана для катионной полимеризации 3,3-диметилбутена-1:



В данном случае полимер удастся получить при температуре -130°C , когда активный центр существует только в третичной форме. При повышении температуры из-за увеличения доли неактивных вторичных концевых карбокатионов, экранированных объемной *трет*-бутильной группой, образуются олигомеры.

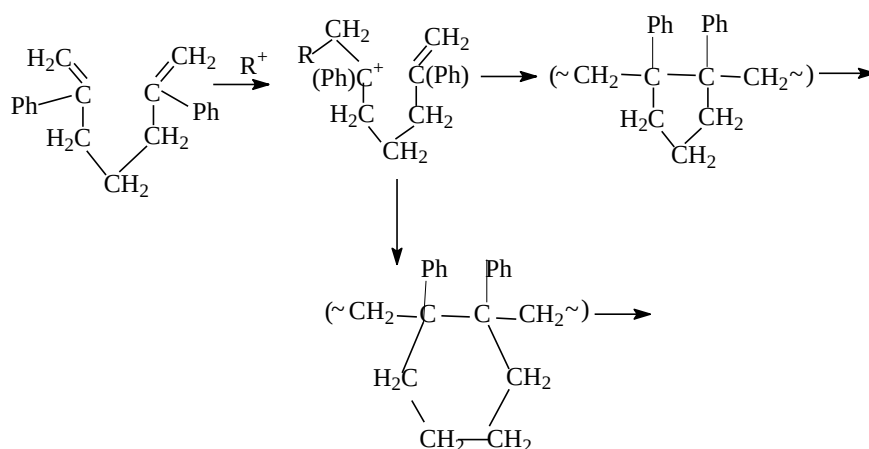
(в) Миграция иона галогена

Если в разобранный выше примере заменить одну из метильных групп на атом хлора (3-хлор-3-метилбутен-1), то в принципе возможно образование трех изомерных структур – 1,2-присоединения, и два типа 1,3-присоединения с миграцией метидной группы или иона хлора. На практике образуется сополимер из двух примерно равных долей звеньев 1,2-присоединения и миграции галогена.



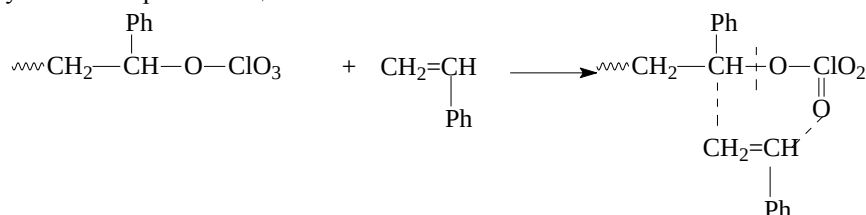
3.6.2. α,ω -Полимеризация (катионная циклополимеризация)

При катионной полимеризации α,ω -дивиниловых соединений возможна стадия роста за счет внутримолекулярной циклизации с формированием 5 и 6-членных циклов. Рост доли циклоструктур наблюдается при разбавлении, т.к. при падении концентрации мономера растет вероятность внутримолекулярного присоединения в сравнении с межмолекулярной реакцией. Обычно циклоприсоединение идет с заметным выходом при $[M] < 1$ моль/л.



Псевдокатионная полимеризация

Это явление было описано при полимеризации стирола под действием серной или хлорной кислот в хлорированных углеводородах. Полимеризация протекала со всеми признаками катионных процессов, однако никаких свободных или связанных катионов не было найдено. Предполагали, что рост цепи идет путем внедрения молекулы мономера по концевой ковалентной C–O связи:



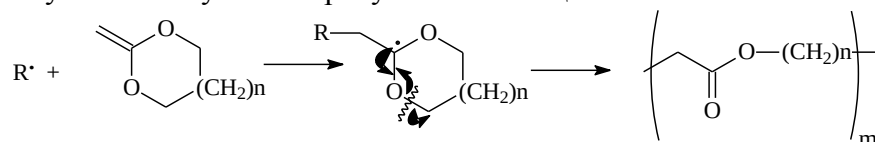
Сейчас, считают, что эта полимеризация идет по обычному катионному механизму, но только с низкой концентрацией активных центров < 1 ммоль/л.

3.7 Катионная полимеризация гетероциклических мономеров

Напомним (глава 1), что с термодинамической точки зрения возможна полимеризация мономеров с раскрытием цикла из 3 – 5, 7, 8 атомов. 6-Членные циклы, за редким исключением не вступают в полимеризацию. Среди промышленно производимых полимеров, получаемых полимеризацией с раскрытием цикла, необходимо назвать полиэтиленоксид, поли- ϵ -капролактam, полисилоксаны, полилактиды и полифосфазены, а также олиготетрагидрофуран с ММ = 1000 – 3000 как прекурсор последующего синтеза полиуретанов.

Обычно полимеризацию с раскрытием цикла проводят, используя катионные или анионные процессы. Хотя известны и отдельные примеры радикального процесса, который

возможен, если в молекуле мономера кроме цикла содержится еще виниловая группа. Так, по радикальному механизму полимеризуются кетенацетали:



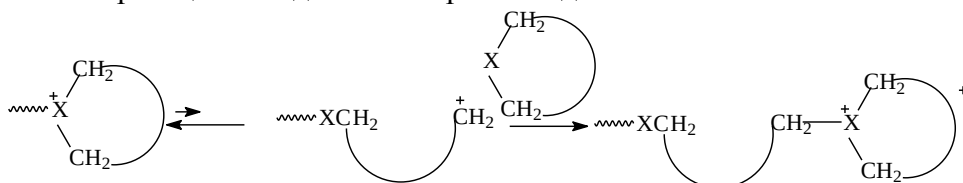
Известна также полимеризация с раскрытием цикла по механизму метатезиса (см. главу 5). В таблице 3.8 систематизированы основные классы циклических мономеров и механизмы их полимеризации.

Таблица 3.8. Основные классы циклических мономеров

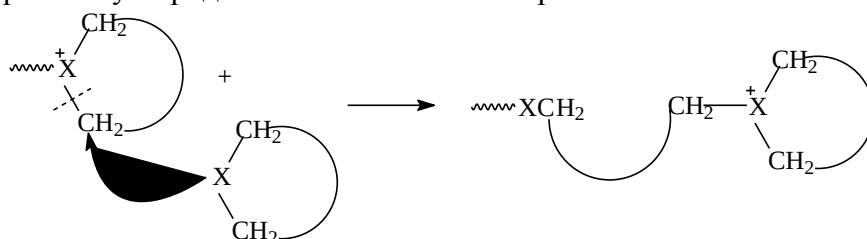
мономер	строение	число атомов в цикле	механизм
циклоалкены		4, 5, 8	метатезис
простые эфиры		3-5, 7	катионный, анионный
тиоэфиры		3, 4	катионный, анионный
амины		3, 4, 7	катионный
оксазолины		5	катионный
лактоны		4, 6-8	анионный, катионный
лактамы		≥4	анионный, катионный
ангидриды		5, ≥7	анионный
карбонаты		6-8, ≥20	анионный
силоксаны		6, 8, ≥10	анионный, катионный
фосфазены		6	катионный/анионный ?

Как видно из табл. 3.8, большинство циклических мономеров могут полимеризоваться как по катионному, так и по анионному механизму. Это обусловлено одним и тем же механизмом роста цепи.

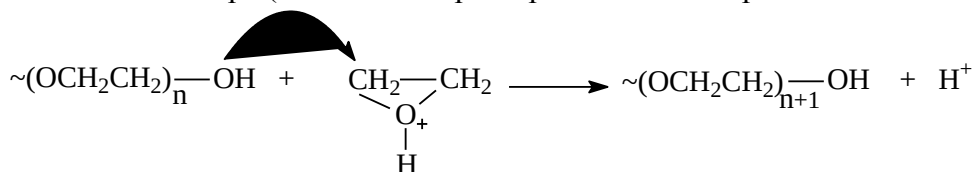
Ранее предполагался прямой мономолекулярный S_N1 механизм раскрытия цикла в катионной полимеризации с медленной первой стадией



Такой механизм с образованием CH_2 -катиона энергетически крайне невыгоден. На самом деле реализуется бимолекулярный S_N2 механизм роста цепи путем нуклеофильной атаки мономера на α -углеродный атом ониевого макрокатиона:



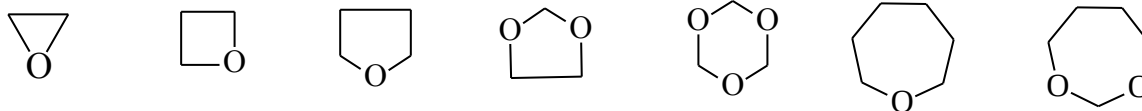
либо путем нуклеофильной атаки молекулы полимера на α -углеродный атом активированного мономера (последнее характерно для полимеризации эпоксидов):



3.7.1. Катионная полимеризация циклических простых эфиров

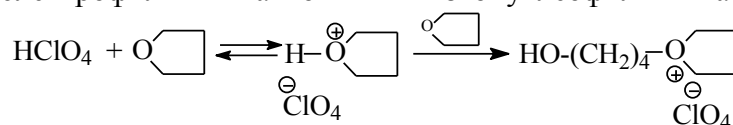
Механизм катионной полимеризации с раскрытием цикла мы рассмотрим подробно на примере простых эфиров. Первый успешный синтез полимера (политетрагидрофурана) с помощью катионной полимеризации с раскрытием цикла был осуществлен Меервейном в конце 30-х годов прошлого века. Основные классы мономеров – циклических простых эфиров представлены ниже:

эпоксиды, оксетаны, оксоланы, диоксаланы, триоксан, оксепаны, диоксепаны



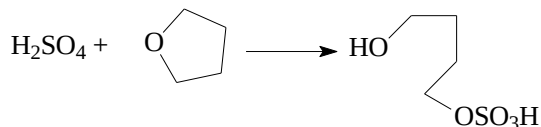
3.7.1.1. Иницирование катионной полимеризации гетероциклов

В целом для иницирования катионной полимеризации с раскрытием цикла используют те же классы соединений, что были перечислены выше для полимеризации виниловых мономеров. Единственное требование – молекула инициатора XY должна содержать высокоэлектрофильный катион X^+ и низконуклеофильный анион Y^- .



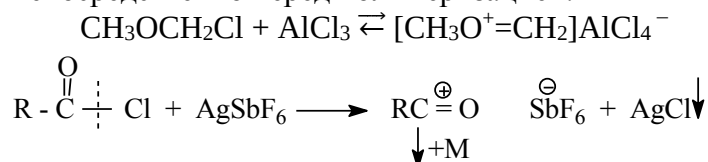
а) Среди протонных кислот в качестве инициаторов применяют в основном те, которые содержат объемный анион: $HFeCl_4$, HBF_4 , $HSbCl_6$, $HClO_4$, т.е. являются плохими нуклеофилами. Если взять серную кислоту, то идет реакция этерификация цикла, поскольку

бисульфатный анион, как сильный нуклеофиол будет также вступать в реакцию присоединения к циклу:

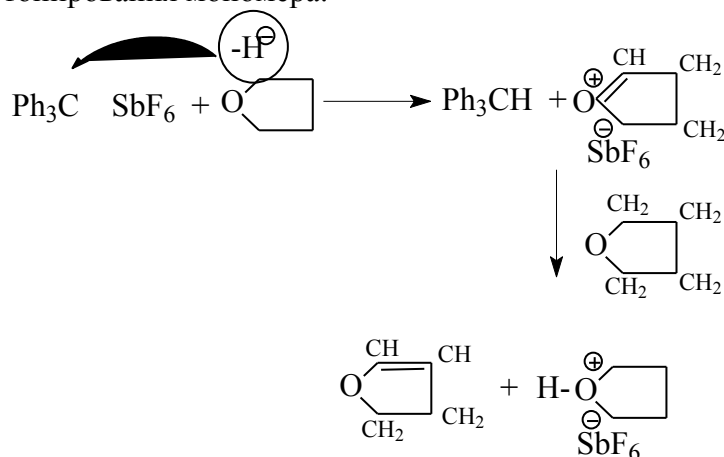


Но если одну из гидроксильных групп серной кислоты заменить на фтор или хлор, то эти кислоты становятся активными инициаторами катионной полимеризации с раскрытием цикла.

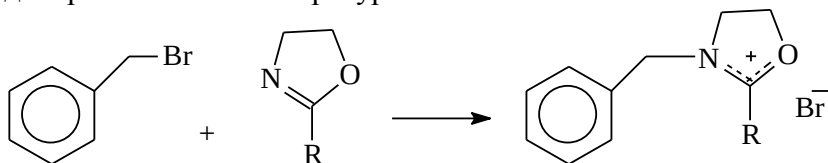
б) Вторым по частоте использования типом инициаторов катионной полимеризации с раскрытием цикла служат ониевые соли, такие как соли карбоксона, ацилия, арилдизония и др. Их получают непосредственно перед полимеризацией.



в) Также применяют стабильные соли ионов карбония: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2^+$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Их преимущество состоит в том, что ионы карбония, как правило, окрашены, что позволяет следить за скоростью инициирования по обесцвечиванию полимеризата. Заметим, что сами ионы карбония в реакции инициирования не участвуют (в макромолекулах нет концевых трифенилметильных и т.п. групп). Инициирование происходит в 2 стадии путем 1) гидридного переноса и 2) последующего протонирования мономера:



г) Для инициирования полимеризации 2-оксазолинов используют ковалентные соединения – арилгалогениды при высокой температуре 80 – 180 °С:



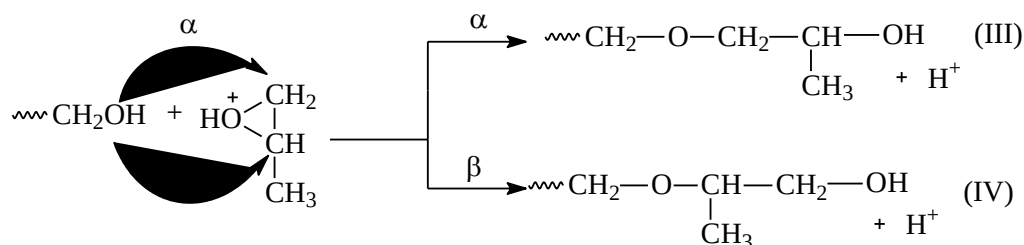
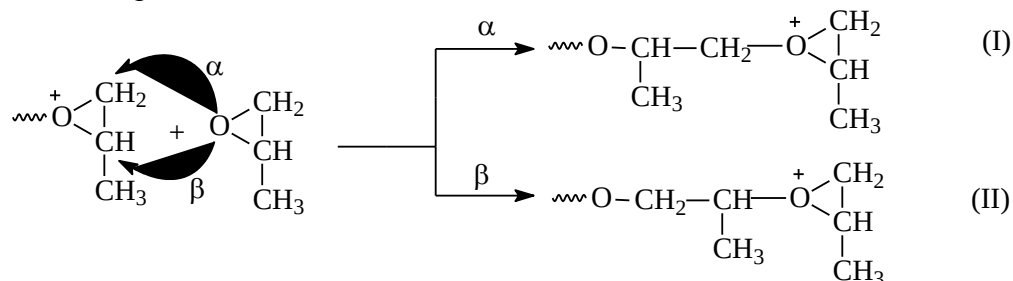
Наиболее часто используемые в иницировании катионной полимеризации виниловых мономеров кислоты Льюиса типа BF_3 с Et_2O в полимеризации с раскрытием цикла не применяются, так как реакция инициирования идет крайне медленно:

3.7.1.2. Рост цепи

Об основной особенности роста цепи в катионной полимеризации с раскрытием цикла – $\text{S}_\text{N}2$ -механизме – говорилось выше. Из нее вытекает вторая отличительная черта – низкие константы скорости роста, что связано с несопоставимо меньшей активностью растущих центров. Различие в значениях константы роста в карбокатионной полимеризации и катионной полимеризации с раскрытием цикла составляет несколько порядков. Третья

особенность – небольшая разница в значениях констант роста на свободных ионах и сольватированных ионных парах, поскольку и ион, и ионная пара мало различаются по активности из-за специфической сольватации свободных ионов оксония молекулами мономера. Величина k_p^+ для катионной полимеризации с раскрытием цикла лежит в интервале 10^{-1} – 10^{-3} л/моль с, а величина $k_p^\pm$ – на порядок ниже.

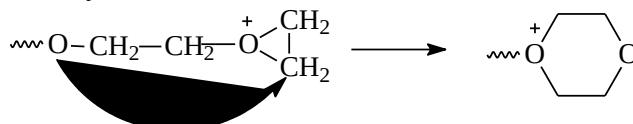
Для катионной полимеризации с раскрытием цикла несимметричных мономеров возможно протекание нескольких типов актов роста. Например, для полимеризации оксида пропилена – четыре:



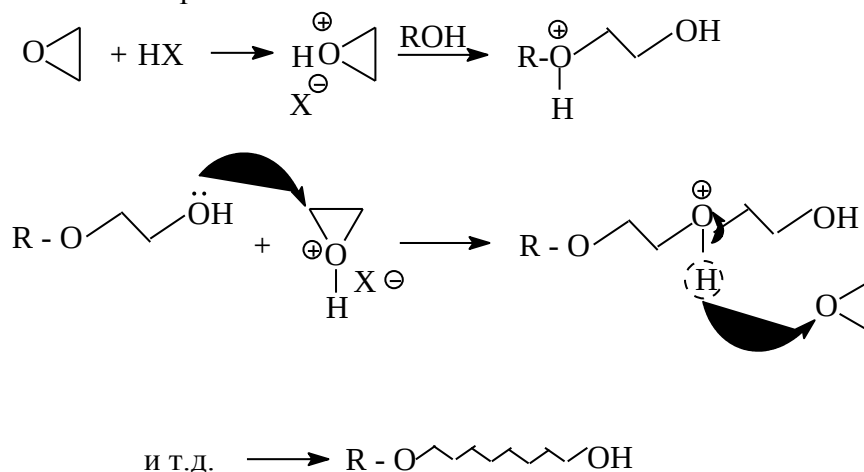
Преимущественно полимеризация с раскрытием цикла идет по пути (III) и реже по пути (IV), но не по (I) – (II), т.е. реализуется механизм активации мономера.

3.7.1.3. Реакции обрыва и передачи цепи

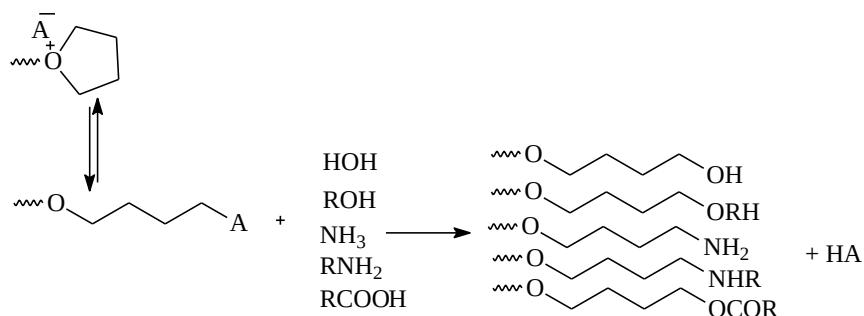
Основной реакцией ограничения цепи эпоксидов служит внутримолекулярная циклизация с образованием устойчивого 6-членного цикла.



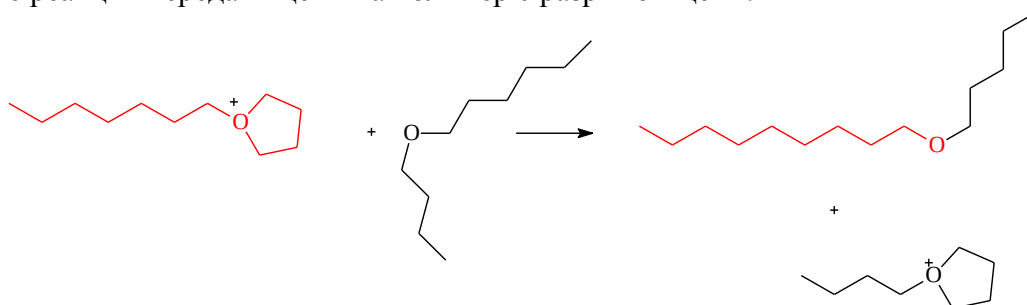
Для исключения этой реакции был предложен процесс полимеризации активированных мономеров в присутствии некоторого количества спирта. В этом случае на конце растущей цепи находится не ион оксония, а гидроксильная группа. И каждый последующий акт роста цепи осуществляется путем атаки концевой гидроксильной группы на протонированный мономер:



Поскольку активность оксониевых катионов мала, то реакция обрыва для катионной полимеризации с раскрытием цикла кислородсодержащих циклов практически исключена. Она становится возможной при "принудительном" ограничении полимеризации путем добавления в полимеризат протонных реагентов: воды, аминов, кислот:



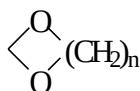
На глубоких конверсиях, когда в системе остается мало мономера, приобретает значение реакция передачи цепи на полимер с разрывом цепи:



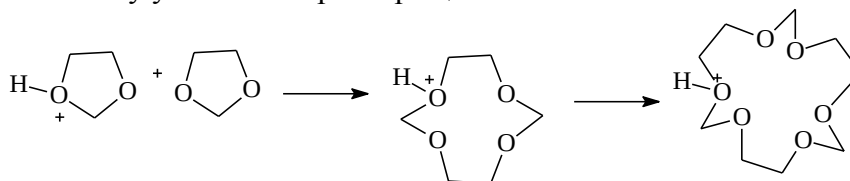
Атака полимерной цепи на макрокатион может идти равновероятно со стороны любого кислородного атома этой цепи. Также разрыв связи в промежуточном 3-лучевом оксониевом ионе может идти с равной вероятностью по всем трём О-С связям. Это приводит к существенному росту полидисперсности полимеров на глубоких конверсиях.

3.7.2. Катионная полимеризация других циклических мономеров

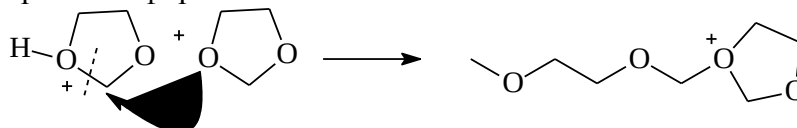
3.7.2.1. Циклические ацетали



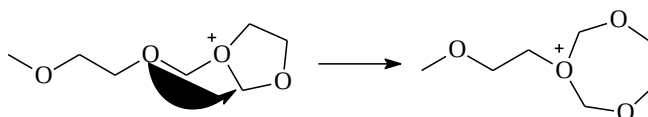
Ранее полагали, что катионная полимеризация с раскрытием цикла ацеталей протекает по механизму увеличения размера цикла:

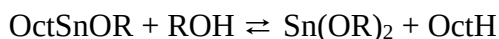


Сейчас доказано, что механизм полимеризации ацеталей ничем не отличается от полимеризации простых эфиров:

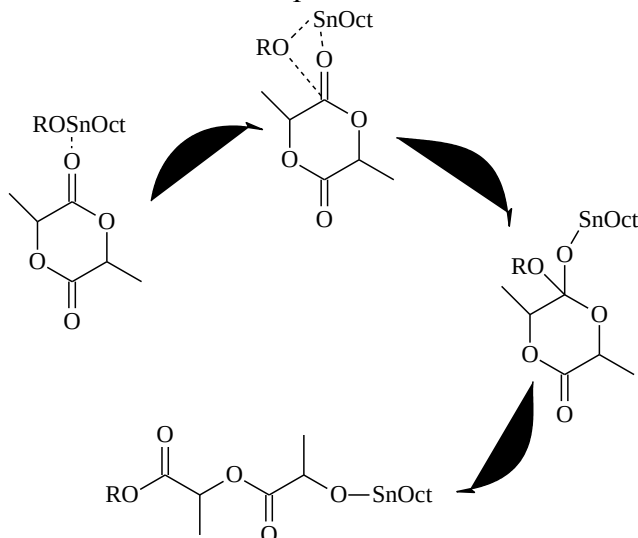


Основной реакцией ограничения цепи служит внутримолекулярная циклизация активного центра:





Сейчас признана другая точка зрения школы проф. Пенчека, который предложил координационно-ионный механизм полимеризации.



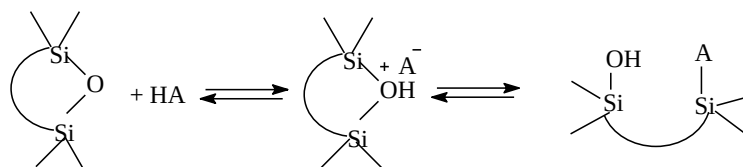
В пользу данного механизма говорит тот факт, что полимер содержит олово в концевой группе.

3.7.2.4. Силоксаны

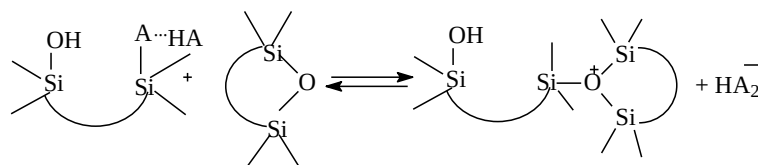
Хотя впервые катионную полимеризацию циклотри(диметилсилоксана) с раскрытием цикла с помощью серной кислоты осуществили в 40-е годы прошлого века, механизм катионной полимеризации циклосилоксанов до сих пор не установлен окончательно.

Катионную полимеризацию с раскрытием цикла силоксанов в лаборатории обычной проводят под действием трифторметилсульфокислоты (трифлиевой кислоты), а в промышленности – серной кислоты. Предполагают, что реакция протекает по двум параллельным механизмам – катионному и поликонденсационному:

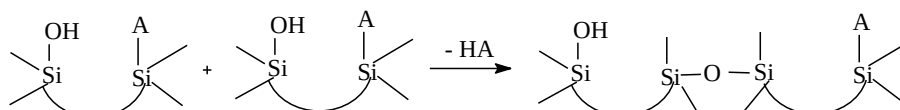
1) инициирование



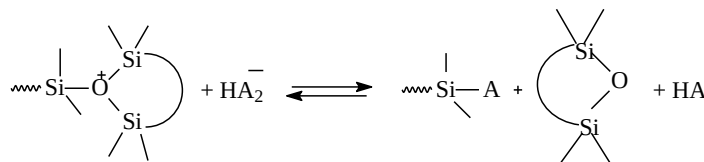
2) катионный рост цепи



3) поликонденсация



4) обрыв цепи

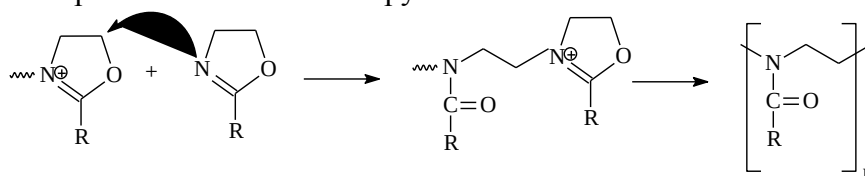


Вообще говоря, полисилоксаны – кремний органические каучуки – можно получать тремя путями: поликонденсацией, катионной и анионной полимеризацией. Основной путь получения высокомолекулярных полисилоксанов – анионная полимеризация с раскрытием цикла (см. ниже). В катионной полимеризации с раскрытием цикла образуется ценный олигомерный продукт – силиконовое масло.

Все перечисленные примеры относятся к реакциям с участием оксониевых катионов. В заключении приведем два примера аммониевых и фосфониевых активных центров.

3.7.2.5. 2-Оксазолины

Катионная полимеризация 2-алкил- и 2-арил-2-оксазолинов была открыта в середине 60-х годов прошлого века. Образующиеся высокомолекулярные продукты – прозрачные желтые смолы, растворимые в воде, спирте, хлороформе. При помощи метода ИК спектроскопии установили, что полимерные оксазолины представляют собой N-ацилированные полиэтиленимины. Реакция роста 2-оксазолинов идет с раскрытием 1-5 связи с последующей изомеризацией, в результате чего формируется полиэтилениминовая основная цепь и карбонильные боковые группы:



Отличительной особенностью полимеризации 2-оксазолинов являются высокие константы роста, сопоставимые с величинами в карбокатионной полимеризации. Это связано с существенно большей нуклеофильностью атома азота в сравнении с кислородом (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Значения констант роста в полимеризации оксазолинов с раскрытием цикла

R	метил	этил	изо-пентил	октил	ундецил
k_p , л/моль·с, 140 °C	2×10^5	1.3×10^5	1.1×10^5	1.3×10^5	1.4×10^5

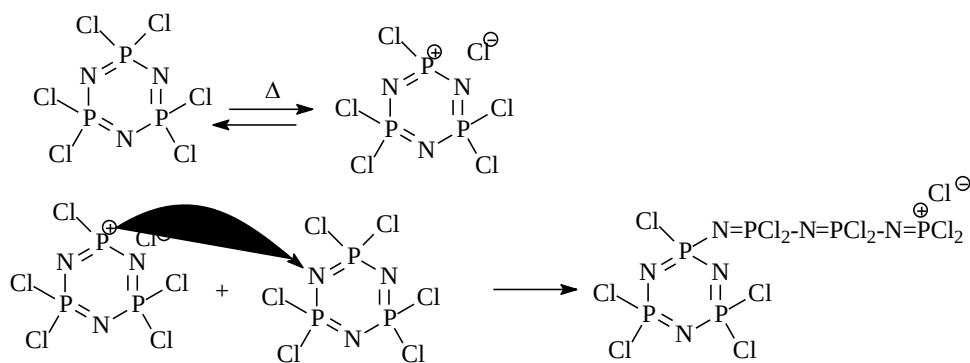
Полимеры 2-оксазолинов являются биосовместимыми, в связи с чем активно изучается возможность применения их в биотехнологии.

3.7.2.6. Циклофосфазены

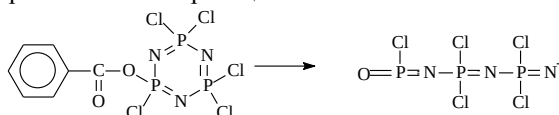
Примером полимеризации с раскрытием цикла с участием фосфониевых катионов служит катионная полимеризация гексахлорциклотрифосфазена. Эта реакция была открыта в конце 19 века Вихельхаусом и Стоксом, которые при нагревании названного мономера впервые получили синтетический каучук. Полимеризация с раскрытием цикла происходит самопроизвольно в расплавленном мономере в инертной атмосфере при высоких температурах (250 – 350 °C). В пользу ее катионного механизма говорит несколько фактов:

- высокая электропроводность расплавленного полимеризата;
- необходимость высокой степени очистки мономера от остатков PCl_5 (исходного реагента в его синтезе и ингибитора катионных реакций);
- ускорение процесса под действием кислот Льюиса;
- второй порядок скорости полимеризации по мономеру.

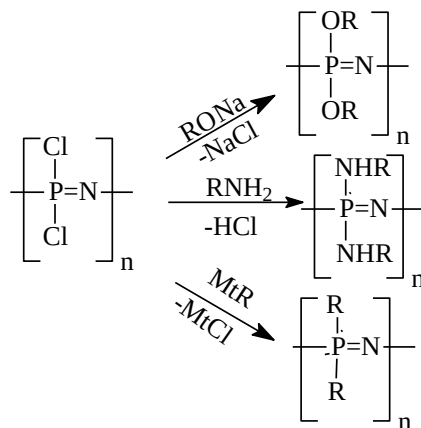
Предполагается следующий механизм полимеризации:



Однако данный механизм до сих пор оспаривается. В качестве альтернативы предлагается анионный механизм полимеризации с раскрытием цикла с участием нуклеофильного центра на атоме азота. В качестве аргумента приводится инициирование полимеризации солями бензойной кислоты.

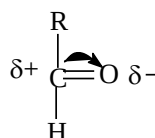


Продукт полимеризации отличается высокой термической стабильностью и огнестойкостью, но не находит практического применения из-за чрезвычайной легкости гидролиза. Для устранения этого недостатка проводят химическую модификацию полимера под действием реагентов, замещающих атомы хлора на устойчивые к гидролизу группы. Чаще всего используют алкоголяты, амины и металл-органические соединения:



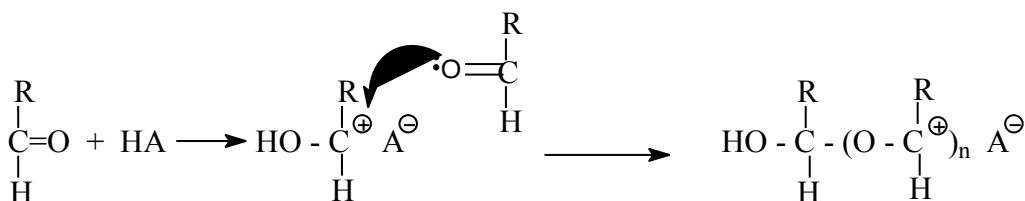
3.7.3. Примечание. Полимеризация альдегидов

Карбонильная связь, в отличие от виниловой, высоко поляризована, дипольный момент близок к 2.5.



Поэтому альдегиды вступают в катионную и анионную полимеризацию. Энергия раскрытия C=O связи с образованием двух C—O связей намного меньше, чем у виниловой группы, и это обуславливает весьма низкую верхнюю предельную температуру полимеризации (см. главу 1). Основной способ получения полимеров с раскрытием C=O связи — анионная полимеризация, поэтому полимеризация альдегидов будет подробно рассмотрена ниже.

Здесь же отметим, что, катионная полимеризация альдегидов протекает по тому же S_N2-механизму, что и катионная полимеризация с раскрытием цикла циклических эфиров:



Литература к главе 3

1. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов. М. Мир, 1978.
2. G. Odian. Principles of polymerization. Fourth Edition A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION 2004 Ch.5, 7.
3. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. Мир, М. 1977, главы 8, 9.
4. В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Ю. Б. Монаков. Катионная полимеризация сопряженных диенов. Наука, 2011.
5. Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий. Процессы ионной полимеризации. М. Химия 1974 г., 252с.

Глава 4. Особенности анионной полимеризации

Для катионной и для анионной полимеризации присущи многие общие черты, о чем уже говорилось в главе 3. Чтобы не повторяться, в настоящем разделе мы рассмотрим лишь отличительные особенности анионных процессов. Кроме того, в описании кинетики анионной полимеризации мы ограничимся случаем процессов, протекающих с обрывом цепи. Безобрывные анионные процессы будут рассмотрены в отдельной главе вместе со всеми остальными типами полимеризации, получившими наименование "живая", "псевдоживая", "контролируемая" и т.п. полимеризация.

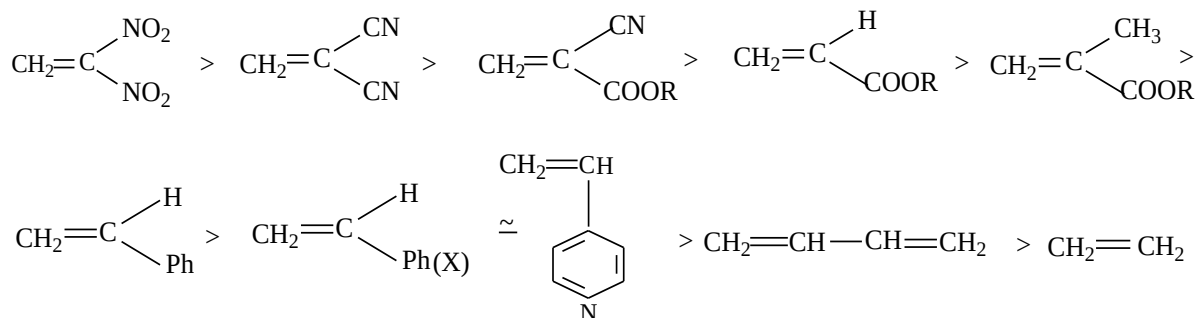
Истоки анионной полимеризации углубляются на несколько тысячелетий назад, когда в древнем Египте для создания мумий тела пропитывали ароматическими смолами и наполняли брюшную полость асфальтом (природным битумом). Затем производилось вымачивание тела в натроне (содовом растворе) в течение 1–2 месяцев. При этом протекала анионная полимеризация непредельных соединений, содержащихся в смолах и асфальте.

Первые опыты с анионной полимеризацией описаны во второй половине 19 века, когда было отмечено осмоление непредельных органических соединений и этиленоксида под действием щелочных металлов. Штаудингер в 1920 г, изучая полимеризацию стирола в присутствии натрия, доказал цепной характер процесса, в то же время он описал полимеризацию формальдегида под действием CH_3ONa . Впервые концепцию анионной полимеризации с участием активных центров в виде карбанионов сформулировал Циглер на рубеже 20/30-х годов прошлого века. В эти же годы в России Лебедев систематически изучал полимеризацию диенов под действием щелочных металлов. "Вторым рождением" анионной полимеризации следует считать 1956 г, когда М. Шварц доказал живой механизм полимеризации стирола с участием натрий-нафталинового комплекса. Хотя отдельные работы в этом направлении стали проводиться еще в довоенные годы – Scott в Англии, Медведев и Абкин в СССР.

Анионная полимеризация – это реакция, идущая на отрицательно-заряженных активных центрах. Таковыми могут быть карбанионы – при полимеризации виниловых мономеров по двойным $\text{C}=\text{C}$ связям, а также ионы кислорода, азота, серы – при полимеризации мономеров по кратным гетеро-связям или гетероциклических мономеров с раскрытием циклов.

С 1960-х годов анионная полимеризация находит применение в промышленности. Однако среди всех полимеризационных процессов она наименее востребована. Так, в 2017 г. мировое производство полимеров составило 270 мегатонн, из них на анионную полимеризацию приходилось всего 1 мегатонна (0.4 %). Среди полимеров, получаемых таким способом, прежде всего надо отметить 1,4- и 1,2-полибутадиен, статистический сополимер бутадиена со стиролом, бутадиенстирольный термоэластопласт (SBS-пластик); полиформальдегид (полиоксиметилен), поликапролактан.

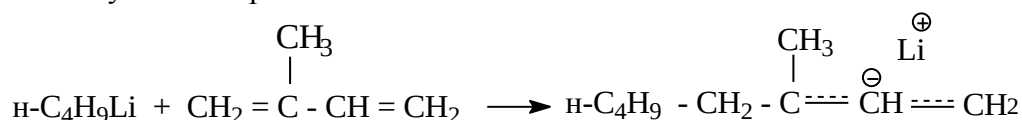
В анионную полимеризацию вступают виниловые мономеры с электроноакцепторными заместителями – нитроалкены, винилпиридины, (мет)акрилаты, винилкетоны, акрилонитрилы, замещенные акрамидами, а также этилен (координационно-ионная полимеризация), диены, стирол и его производные. По активности эти мономеры можно расположить в следующий ряд:



4.1. Иницирование анионной полимеризации.

По химической природе инициаторы анионной полимеризации представляют собой органические и неорганические основания. Их можно разделить на анионные (алкилметаллы, алкоксиды, амиды металлов), радикал-анионные (металлы и их ароматические комплексы), и органические нуклеофилы (амины, фосфины).

1. Реакция иницирования алкилами щелочных металлов происходит путем присоединения карбаниона по двойной связи мономера. Среди инициаторов этого типа часто используют изомеры BuLi.



n-BuLi в малополярных углеводородных средах находится в неактивной форме в виде ассоциатов от ди- до гексамеров, находящихся в многоступенчатом равновесии с максимально активной мономерной формой BuLi. Ассоциированная форма характерна и для *t*-BuLi. Например, при полимеризации стирола в циклогексане неактивная доля *n*-BuLi составляет 30%, а *t*-BuLi 42%. Поэтому чаще используют менее склонный к ассоциации, и, следовательно, более активный втор-BuLi. В полярных растворителях все указанные инициаторы крайне нестабильны, и могут применяться только при очень низких температурах (–78°C). В некоторых случаях бутил-литиевые инициаторы оказываются незаменимыми – при полимеризации диенов – поскольку только они растворимы в углеводородах.

В первую очередь, активность алкил-металлов зависит от природы металла, поскольку именно от нее зависит ионный характер связи алкил-металл, и, следовательно, степень гетеролитической диссоциации инициатора по связи C-Mt.

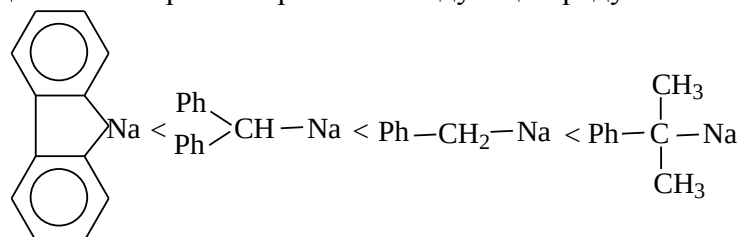
В ряду алкилов щелочных металлов растет радиус иона $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, и соответственно, увеличивается ионный характер связи C-Mt (табл. 4.1). С другой стороны в этом же ряду падает растворимость инициатора в органических растворителях, а также

степень сольватации ионов металлов молекулами мономеров. В результате способность к инициированию анионной полимеризации алкил-металлами сложным образом зависит от природы мономера, температуры, полярности растворителя. В большинстве случаев выполняется правило: в неполярных средах наиболее активны цезиевые инициаторы, в полярных – литиевые. Это правило справедливо и для самих металлов (см. ниже).

Таблица 4.1. Ионный характер связи в алкил-металлических инициаторах

связь	ионный характер, %
C–Cs	57
C–Rb, C–K	52
C–Na	47
C–Li	43
C–Mg	34

Кроме того, на активность инициаторов влияет природа алкильного заместителя, например, для соединений натрия она растет в следующем ряду



а для литиевых производных в ряду

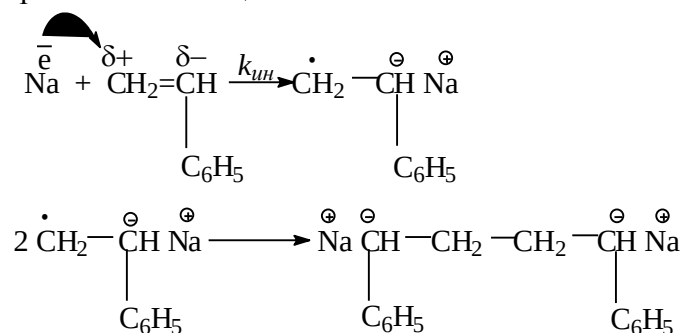


т.е. сложным образом зависит от стабилизации карбаниона и стерических затруднений.

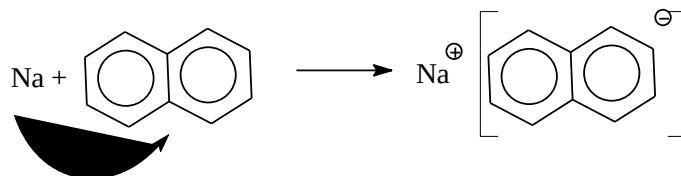
Анионную полимеризацию могут инициировать также щелочи, алкоксиды и амиды металлов.

Инициирование анионной полимеризации возможно и производными щелочно-земельных металлов. Магнийорганические инициаторы менее активны, чем соответствующие литийорганические, из-за меньшей поляризации связи связи C–Mt (табл. 4.1). Так, магнийорганические инициаторы полимеризуют 2- и 4-винилпиридины, но не действуют на стирол и диены. Стронций и барий-органические производные, обладающие более полярной связью C–Mt, способны инициировать анионную полимеризацию стирола, диенов и других активных мономеров.

2. Для инициирования анионной полимеризации используют весь ряд щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) в виде дисперсии металлического порошка, при этом растущая цепь "привязана" к поверхности металла. Инициирование протекает по анион-радикальному механизму. В первом акте происходит перенос электрона с поверхности металла на мономер. Затем два анион-радикала практически мгновенно димеризуются в бианион, способный расти в оба конца:

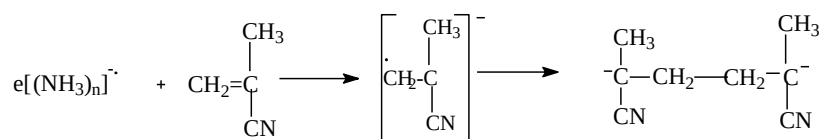


Гораздо чаще при иницировании щелочными металлами используют добавки сопряженных ароматических соединений, облегчающих перенос электрона от атома металла к мономеру, и переводящих процесс в гомогенный. Чаще всего в этой роли используют нафталин, образующий ярко-окрашенные комплексы со щелочными металлами:



Кроме нафталина с этой целью применяют и другие ароматические соединения, например, бензофенон, фуран.

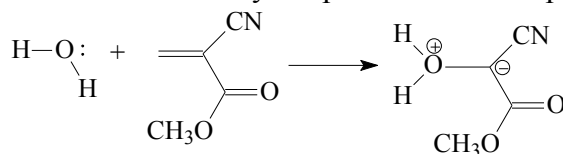
Известны случаи иницирования анионной полимеризации щелочными металлами, в которых активное начало приписывают сольватированному электрону, который образуется при растворении щелочных металлов в аммиаке. Далее иницирование идёт по описанному выше анион-радикальному механизму:



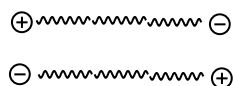
При растворении других щелочных металлов в аммиаке или при полимеризации других мономеров, кроме указанного на схеме, иницирование идёт по обычному механизму с участием амид-анионов. Анион-радикальный механизм иницирования с участием сольватированного электрона предполагается также при полимеризации лактонов под действием системы К/диметоксизтан.

3) В ряде случаев анионную полимеризацию иницируют нейтральные нуклеофилы, такие как четвертичные амины или фосфины. Первичные и вторичные амины в этой роли работают гораздо хуже, т.к. их основность намного ниже.

Иногда таким инициатором становится вода. В качестве примера приведем отверждение цианакрилатного клея на воздухе при контакте с парами воды:



В ходе полимеризации происходит разделение зарядов, поэтому в ряде случаев предлагают цвитерионный механизм полимеризации, когда две цепи располагаются так, что противоположно заряженные концы цепей находятся в сфере их кулоновских взаимодействий



В анионной полимеризации мы сталкиваемся с такой особенностью, которую можно назвать "селективность" иницирования: в силу существенной разницы (40 – 50 порядков) в активности мономеров, для каждого мономера существует свой набор инициаторов, способных запустить анионный рост цепи. Количественной мерой соответствия мономер-инициатор служит показатель pK_a диссоциации гидрированного аналога мономера:



$$pK_a = -\lg K_a = -\lg \frac{[M^-][H^+]}{[MH]}$$

Чем выше этот показатель, тем менее активен мономер в анионной полимеризации. В соответствии с величиной pK_a можно выделить несколько групп мономеров (табл. 4.2). Общее правило гласит: активность инициатора должна быть близка к таковой для

карбаниона. Если pK_a инициатора выше, чем у мономера, то инициатор недостаточно реакционно-способен, чтобы присоединиться к мономеру. И наоборот, если pK_a инициатора ниже, чем у мономера (т.е. инициатор существенно активнее), велика вероятность побочных реакций между инициатором и мономером.

Таблица 4.2. Выбор инициатора в анионной полимеризации

группа	мономеры	pK_a	инициаторы
1	(ди)нитроэтилен, дицианэтилен, циан(мет)акрилаты	11-17	HCO_3^- , H_2O , Pu
2	(мет)акрилаты, (мет)акрилонитрилы, винилкетоны	20-32	гидроксиды и алкоголяты $Na - Cs$, дифенилметил- Na , флуоренил- Na , Bu_4NR , PEt_3
3	винилпиридины		LiR , Na , NaR , $MgRX$, KR , CsR
4	стирол, диены	40-44	Li , Na , NaR , LiR , NH_2^-
5	этилен	56	LiR

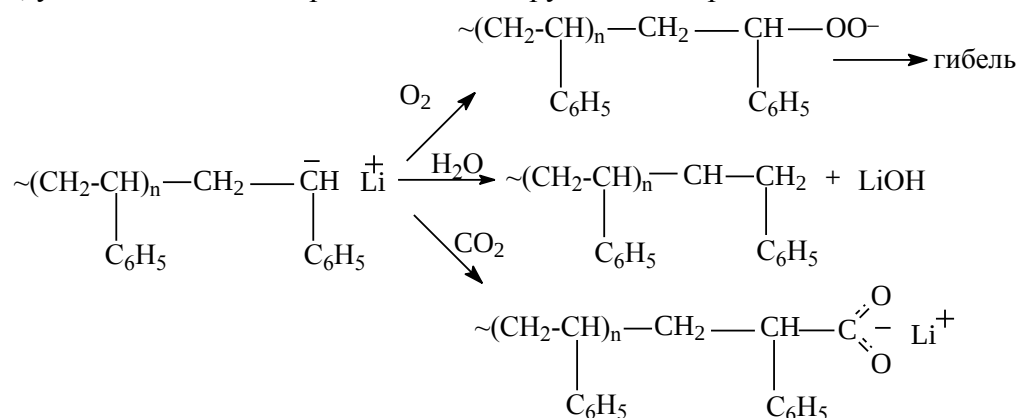
4.2. Отличительные особенности актов роста и ограничения цепи в анионной полимеризации алкенов

В анионной, как и в катионной полимеризации, существует одновременно нескольких типов активных центров – свободных ионов, различных видов ионных пар. Если в катионной полимеризации различие в активности (k_p) свободных ионов и ионных пар составляет 5-50 раз, то в анионной оно измеряется несколькими порядками.

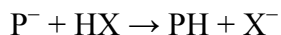
На активность мономера природа заместителя оказывает существенно большее влияние, чем на активность карбаниона, поэтому скорость роста в анионной полимеризации, равно как и скорость полимеризации в целом, изменяется симбатно с активностью мономера.

Для анионной полимеризации невозможна спонтанная нейтрализация за счет образования ковалентной связи между активным центром и противоионом. Кроме того, для нее не характерны и типичные для катионной полимеризации реакции передачи цепи на мономер и растворитель, поскольку миграция гидрид-аниона существенно менее вероятна, чем положительно заряженного протона. Поэтому в целом для анионной полимеризации (и особенно для полимеризации углеводородов) не характерны реакции ограничения цепи.

Тем не менее, такие реакции протекают при взаимодействии с примесями. Анионная полимеризация "боится" даже следов растворенного воздуха в мономере, поскольку кислород, углекислый газ и пары воды ингибируют полимеризацию:



Обрыв цепи происходит при наличии в мономере примеси протонных соединений (спиртов, кислот, меркаптанов):



В качестве донора протона может выступать толуол. В этом случае протекает реакция передачи цепи, и толуол в анионной полимеризации используют аналогично меркаптану – в радикальной.

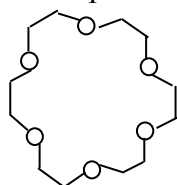
Отсюда следует, насколько важен выбор растворителя в анионной полимеризации:

- растворитель не должен быть склонен к реакции с нуклеофилами, в силу высокой нуклеофильности как инициаторов, так и карбанионов, поэтому нельзя использовать галогеноводороды, кетоны, сложные эфиры;
- растворитель должен быть апротонным, поскольку, как было сказано выше, протонные соединения служат агентами передачи и обрыва цепи.

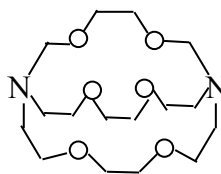
Этим требованиям удовлетворяют

- неполярные растворители: алканы, циклогексан, бензол, диоксан,
- полярные растворители: ДМФА, гексаметилфосфорамид, ТГФ.

С целью увеличения скорости полимеризации применяют растворители, способные координировать противоионы металлов: ТГФ, 1,2-диметоксиэтан и другие глимы (а также добавки краун-эфиров и криптандов типа



18-краун-6



2,2,2-криптанд

Перечисленные соединения, сольватируя противоионы, сдвигают равновесие активных центров в сторону свободных ионов.

Наиболее детально была изучена кинетика анионной полимеризации на примере стирола под действием щелочных металлов, растворенных в жидком аммиаке. Эта реакция, описанная в любом учебнике, представляет собой редкий пример, в которых рост цепи осуществляется исключительно на свободных ионах. Причиной этого является высокая диэлектрическая проницаемость и большая сольватирующая способность жидкого аммиака. С другой стороны, высокая активность свободных стирольных анионов приводит к высокой вероятности реакций передачи цепи на растворитель. Поэтому кинетическое описание этой полимеризации с ограничением цепи аналогично рассмотренному выше в катионной полимеризации.

Для анионной полимеризации с участием свободных карбанионов характерны следующие закономерности:

- с ростом температуры скорость полимеризации повышается, а степень полимеризации уменьшается;
- ограничение цепи идёт путём передачи цепи на растворитель, а не на мономер;
- степень полимеризации не зависит от концентрации инициатора
- добавка соли снижает скорость полимеризации, но не влияет на степень полимеризации.

Для большинства остальных анионных полимеризаций, проводимых в неполярных и полярных органических растворителях, основной тип активных центров – ионные пары.

4.3 Анионная полимеризация по кратным связям невиниловых мономеров

В анионной полимеризации, кроме виниловых мономеров могут участвовать соединения, содержащие кратные связи с различными гетероатомами $>C=O$, $>C=S$, $>C=N$.

Полимеризация по карбонильной связи приводит к формированию полиацеталей; её отличительным свойством является довольно низкие значения теплот полимеризации,

приводящих к невысоким значениям соответствующих предельных температур (см. главу 1)

По своей способности к полимеризации карбонильные мономеры можно разделить на три группы.

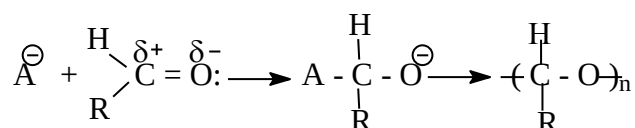
1) Формальдегид, глиоксаль ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$).

2) Альдегиды с электроакцепторными заместителями: галогеноальдегиды ($\text{CHAl}_3\text{CH}=\text{O}$ хлораль, фтораль, бромаль); метилглиоксаль ($\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{O}$)

3) Альдегиды с электронодонорными заместителями: ацетальдегид и высшие альдегиды.

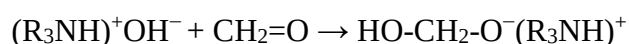
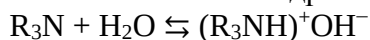
Первая группа мономеров легко вступает как в катионную, так и в анионную полимеризацию; вторая – только в анионную; третья в катионную и анионную, но только при низких температурах (см. главу 1).

Заметим, что впервые полиформальдегид получил Бутлеров еще в 1859 г., хотя механизм этого процесса – цепной с раскрытием $\text{C}=\text{O}$ связи – был предложен Штаудингером лишь пол века спустя:

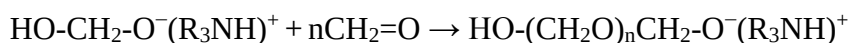


Карбонильная группа формальдегида легко подвержена нуклеофильной атаке, любыми инициаторами анионной полимеризации – MtR , MtOR , фенолятами, фосфинами, азотсодержащими гетероциклами. Наиболее изучена полимеризация формальдегида под действием третичных аминов (R_3N) в присутствии воды.

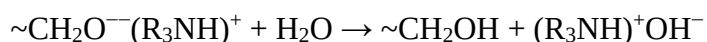
Реакцию инициирует четвертичный аммонийный гидроксид.



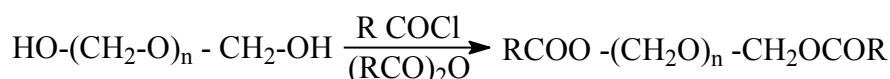
Рост цепи происходит согласно схеме:



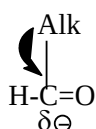
Обрыв осуществляется путем передачи цепи на H_2O



Анионная полимеризация формальдегида нашла промышленное применение (>500000 т/год). Основной продукт – полиформальдегид (полиоксиметилен) – проявляет хорошие механические свойства. Как и все полиацетали он нестабилен, и легко деполимеризуется с выделением мономера. Обычно полиформальдегид стабилизируют путем блокировки концевых групп по реакции с галогенангидридами или ангидридами кислот:



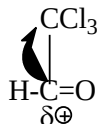
Высшие альдегиды активны в катионной полимеризации и несопоставимо менее активны в анионной полимеризации вследствие положительного индукционного эффекта алкильной группы:



Для инициирования их анионной полимеризации требуются сильные основания.

В катионном процессе получают аморфные атактические растворимые каучуки. В анионном – нерастворимые изотактические кристаллические полимеры. Полиальдегиды с боковым алкилом C₅-C₈ проявляют две т.пл. – основной и боковых цепей.

Напротив, CNaI₃-заместители увеличивает активность альдегидов в анионной полимеризации, т.к. в этом случае заместитель уменьшает электронную плотность связи C=O.



Полимеризация хлораля и фтораля возможна под действием таких слабых нуклеофилов, как трифенилфосфин, ДМФА или пиридин.

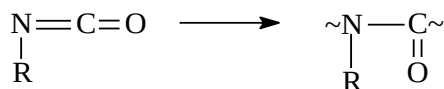
Основная побочная реакция катионной полимеризации альдегидов – три- и тетрамерная циклизация; анионной полимеризации – альдольная конденсация.

Из других типов мономеров с неперекрывающимися связями упомянем анионную полимеризацию по связи C=S фтортиокарбонил и гексафтортиоацетона:



Полимеризация происходит под действием мягких нуклеофилов, таких как ДМФА. Полифтортиокарбонил – один из наиболее гибкоцепных полимеров (T_g = -110°C).

По связи C=N идет анионная полимеризация изоцианатов под действием алкил-металлов и Na-нафталинового комплекса:

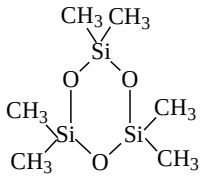
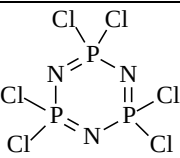
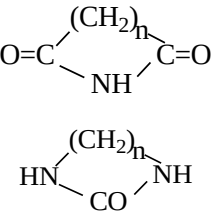


4.4. Отличительные особенности анионной полимеризации с раскрытием цикла

По набору циклических мономеров анионная полимеризация уступает катионной, в частности, из простых эфиров могут полимеризоваться только оксираны (эпоксиды) (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Типы гетероциклических мономеров, полимеризующихся по анионному механизму

Вид гетероцикла	Формула	Число атомов в цикле
Простые эфиры	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	3
Простые тиоэфиры	$(\text{CH}_2)_n\text{S}$	3 – 4
Лактоны	$\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{O}$	4, 6 – 8
Лактамы	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{O}$	4 – 13

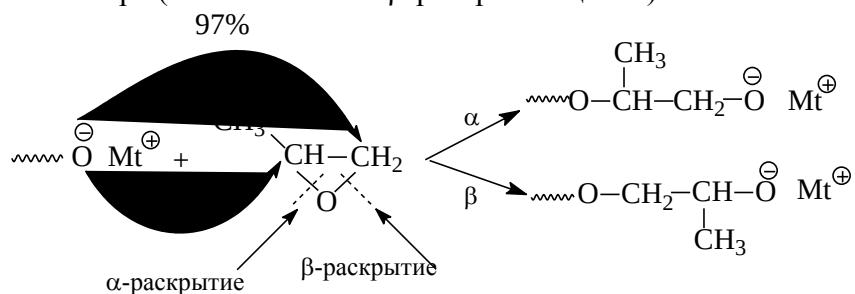
Вид гетероцикла	Формула	Число атомов в цикле
диалкилсилоксаны		6, 8
Галогенфосфазены		6
имиды дикарбоновых кислот и имидозолидоны		5-6

Анионная полимеризация гетероциклов включает те же стадии, что и катионная. Специфика анионной полимеризации проявляется в том, что рост цепи осуществляется исключительно на ионных парах. С одной стороны это обеспечивает низкую вероятность обрыва цепи; с другой стороны, скорость роста цепи также мала. В результате низкой оказывается и общая скорость полимеризации, и степень полимеризации. Поэтому очень часто необходима специальная активация мономера (см. ниже).

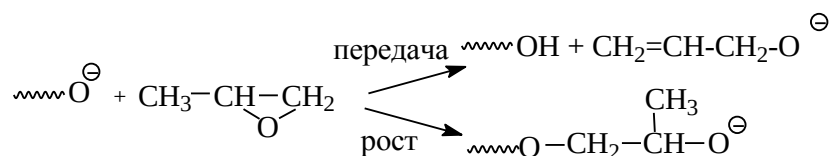
4.4.1. Анионная полимеризация оксиранов

Анионная полимеризация простых 3-членных циклических эфиров идет под действием следующих инициаторов: щелочных металлов, а также их щелочей, алкоголятов и фенолятов. Часто полимеризация имеет черты безобрывной реакции. Эта особенность будет рассмотрена в разделе «Контролируемая полимеризация».

Константа диссоциации концевой связи O–Mt в неполярных средах имеет крайне низкий порядок величины ($K_D \cong 10^{-10}$ моль/л), в полярных средах $K_D \cong 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л. Для сравнения в катионной полимеризации эти величины равны 10^{-5} и 10^{-3} моль/л соответственно. Это обстоятельство обуславливает низкую активность активных центров, и соответственно – высокую степень региоселективности при полимеризации замещенных оксиранов. Например, атака концевым анионом пропиленоксида идет практически нацело по CH₂-группе мономера (так называемое β-раскрытие цикла):



В катионной полимеризации полимеризации возможно и α, и β –раскрытие цикла. В анионной полимеризации оксиранов с высокой вероятностью протекает реакция деградиционной передачи цепи на мономер с формированием аллильного аниона:

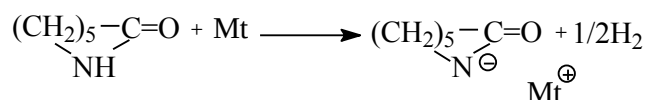


Эта особенность, а также низкая активность оксиранов в анионной полимеризации приводят к тому, что ММ полимеров обычно малы и не превосходят 10^4 .

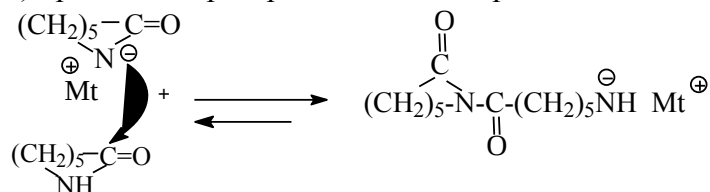
4.4.2. Механизм активированной анионной ПРЦ на примере лактамов

Анионная полимеризация лактамов, основным представителем которых является капролактam, приводит к получению полиамида-6 (найлона-6). Кроме того, что эта полимеризация – промышленный процесс получения полиамида-6, она – типичный пример реакции с активацией мономера.

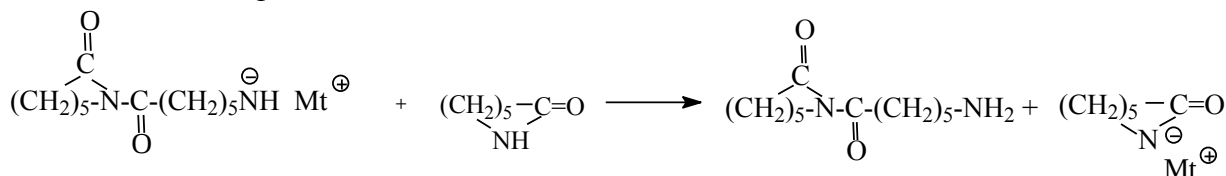
Полимеризацию инициируют сильные основания, такие как – щелочные металлы, либо их производные (R_2NMt , MtH), при взаимодействии с которыми вначале образуется анион лактама:



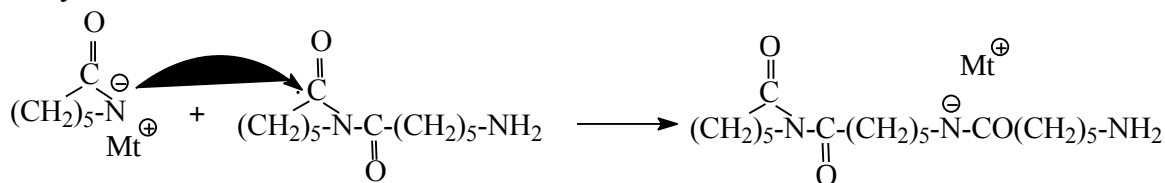
Далее полученный анион медленно реагирует с мономером, в результате этой реакции (трансамидирования) происходит раскрытие цикла капролактама:



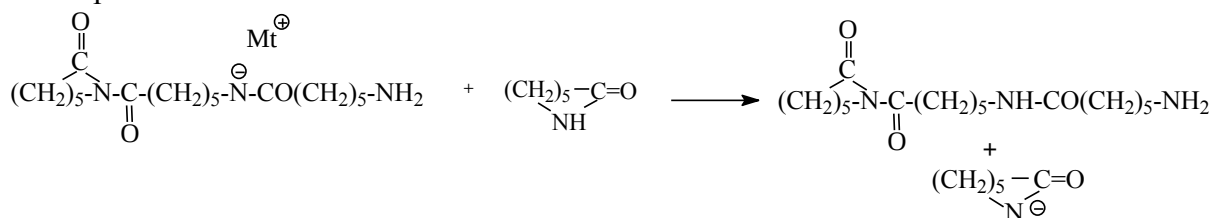
Сильное основание необходимо, чтобы сдвинуть это равновесие вправо. В отличие от мономера димер-анион первичного амина весьма активен и быстро реагирует с мономером, отщепляя от него протон:



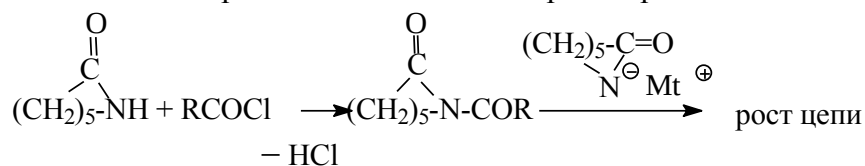
В имидном димере N-капроилкапролактама связь C–N активирована двумя соседними карбонильными группами, поэтому димер, а не мономер становится агентом последующей атаки аниона:



Сформированный тример-анион дезактивируется по реакции передачи цепи на мономер:

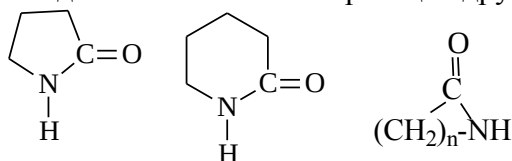


Дальнейший рост цепи идет путем взаимодействия циклической концевой имидной группы полимера с анионом капролактама, т.е. растущая цепь не несет на себе заряд, активным центром на цепи служит циклическая имидная связь. Рассмотренный механизм полимеризации был подтвержден резким увеличением скорости полимеризации путем формирования имидных димеров *in situ* добавкой хлорангидрида кислот



В этом случае в полимеризационной смеси сразу возникает активированная форма мономера – имидный димер, который является соинициатором полимеризации.

Аналогичным образом идет анионная полимеризация других циклических амидов



Малоактивные лактамы – 2-пирролидон ($n=3$) и 2-пиперидон ($n=4$) – полимеризуются только в присутствии N-ацилированного мономера. Гептанолактam ($n=7$) полимеризуется точно также, как и капролактam.

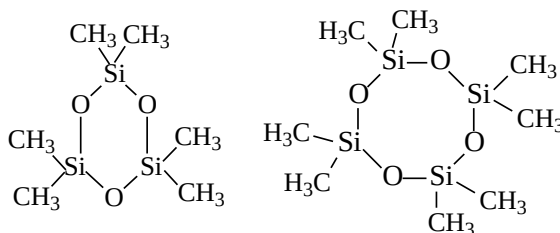
В активированной полимеризации лактамов мы встречаемся с необычным уравнением для скорости полимеризации:

$$w = k_p[M^-][N-\text{Ac}],$$

в котором скорость не зависит от концентрации мономера, и прямо пропорциональна концентрации активатора (ацилхлорида) и аниона мономера.

4.4.3. Особенности анионной ПРЦ циклосилоксанов

Анионная ПРЦ – способ получения высокомолекулярных полисилоксанов. В качестве мономеров, как и в катионной полимеризации с раскрытием цикла, используют гексаметилциклотрисилоксан и октаметилциклотетрасилоксан (причем первый в сотни раз активнее второго).



Для иницирования анионной полимеризации этих мономеров используют KOH, NaOH, четвертичные соли аммония, а также триалкилсиланоляты щелочных металлов R_3SiOMt ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ph}, \text{Vi}, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ и др.)

При полимеризации этих мономеров необходимо учитывать тройное равновесие с дополнительным участием макроциклов разного размера



Константа равновесия макромолекулярной циклизации гибкоцепных полимеров подчиняется правилу Штокмайера–Якобсона: $K \sim n^{-5/2}$ (n – размер цикла), т.е. убывает пропорционально 2,5-степени размера цикла. Конечный продукт содержит до 20% циклов,

из которых $\approx 6\%$ приходится на тетрамеры, 4% на пентамеры и 1.5% на гексамеры. Поэтому полимер имеет широкое ММР ($M_w/M_n > 2$). Чем ниже концентрация мономера, тем выше вероятность циклизации. При концентрации силоксана $< 20\%$ полимер вообще не образуется. Кроме того вероятность макроциклизации резко возрастает с увеличением размера алкильного заместителя.

Поскольку равновесие определяется не механизмом роста цепи, а термодинамическими законами, то оно одинаково присуще как анионной, так и катионной полимеризации с раскрытием цикла. Чтобы избежать макроциклизации, полимеризацию с раскрытием цикла силоксанов переводят в кинетически контролируемый режим. В этом режиме скорость роста намного больше, чем циклизации. Для этого существует два приема. Либо полимеризацию проводят в полярных растворителях (ТГФ), которые координируют противоион (Li^+); либо при полимеризации с раскрытием цикла в массе добавляют нуклеофильные полярные добавки (ДМСО, гексаметилфосфортриамид, криптанды). "Обойти" термодинамический запрет удастся за счет того, что, к равновесию между линейными и циклическими макромолекулами добавляется равновесие комплексообразования между полярными добавками и противоионами, т.е. меняются термодинамические параметры реакции.

Литература к главе 4

1. Шварц М. Анионная полимеризация. М. Мир, 1971 г., 668с.
2. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. Мир, М. 1977, главы 10, 11.
3. G. Odian. Principles of polymerization. Fourth Edition A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION 2004 Ch.6, 7.
4. Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий. Процессы ионной полимеризации. М. Химия 1974 г., 252с.