

УДК 541.6  
ББК 24.7  
Г 44

Г 44 Ю.П.Гетьманчук  
Полімерна хімія (Ч.2. Йонна полімеризація): Підручник. – К.:  
Видавничий центр "Київський університет". 2000. – 160 с.

ISBN 966-594-109 – загальний  
ISBN 966-594-106-2 – Ч.2

Рецензенти: **В.Г.Сиромятніков**, *д-р хім наук, проф., завідувач кафедри високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка;*  
**В.В.Шевченко**, *д-р хім наук, проф., завідувач відділом сітчастих полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України*

*Розглядається повний обсяг проблем та досягнень йонної та координаційно-йонної полімеризації.*

*Для студентів, аспірантів хімічних факультетів та наукових співробітників.*

*Затверджено Вченою радою  
хімічного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка  
23 грудня 1998 року*

Г 170600000 ББК 24.7  
Видавничий центр "Київський університет", 2000

ISBN 966-594-109 – загальний  
ISBN 966-594-106-2 – Ч.2

©Ю.П.Гетьманчук, 2000  
© ВЦ "Київський університет", 2000

## ПЕРЕДМОВА

Пропонована друга частина "Полімерної хімії" охоплює більшість сучасних досягнень та проблем йонної полімеризації. У всіх відомих підручниках цей матеріал займає менший обсяг порівняно з радикальною полімеризацією. У "Полімерній хімії" цю традицію порушено. Автор вважає, що унітарний характер кінетики радикальної полімеризації дозволяє викласти цю частину полімерного курсу в більш стислих рамках щодо полімеризації йонної, де кінетичні схеми та механізми процесів часто не піддаються систематизації й вимагають окремого розгляду.

Можливості, які відкриває йонна полімеризація у створенні полімерів із заданими властивостями, непомірно більші, ніж у інших реакцій синтезу полімерів. Наприклад, тільки з допомогою йонних та координаційно-йонних процесів з одного мономера за рахунок стереорегулювання можна одержати декілька абсолютно різних за властивостями полімерів. Те ж саме стосується і монодисперсних полімерів. Безсумнівно, що технологічні складнощі втілення в промисловість процесів йонної полімеризації, пов'язані з необхідністю високого ступеня очищення реагентів, інертної атмосфери та використання небезпечних у поводженні ініціаторів, будуть успішно подолані вже на початку наступного сторіччя. Саме тому автор вважає за необхідне приділяти значно більшу увагу процесам йонної полімеризації.

При написанні підручника автором використано власний багаторічний досвід синтезу гетероланцюгових полімерів, які можуть бути одержані лише йонною полімеризацією.

## 1. ВСТУП

Процеси йонної полімеризації були втілені в практику значно раніше, ніж створені їх наукові основи. Смолотворення ненасичених сполук під впливом лужних металів та кислот було відомо ще в минулому сторіччі. Так, у 1873 р. професор Петербурзького університету Олександр Михайлович Бултеров (1828–1886) описує катіонну олігомеризацію пропілену та ізобутилену під впливом  $\text{BF}_3$ , у 1881 р. доцент того ж університету Олександр Кракау (1805–1909) описав аніонну полімеризацію стиролу під впливом металевого натрію, а в 1885 р. професор Паризького університету Шарль Фрідель (1832–1899) та його співробітник Джеймс Крафтс (1839–1917), використовуючи свій знаменитий каталізатор  $\text{AlCl}_3$ , провели катіонну поліконденсацію, одержавши полібензил  $[-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-]_n$  із хлористого бензилу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . З 1932 р. почалося промислове виробництво натрій-бутадієнового каучуку. У 1937 р. вперше синтезовано бутилкаучук. Але лише в 50-х рр. остаточно формуються уявлення про йонну природу цих процесів. Значний вплив на формування поняття “йонна полімеризація” як полімеризації особливого (нерадикального) типу зробила опублікована в 1950 р. стаття американських хіміків Ч.Уолінга, Ф.Мейо та ін. У цій роботі описано кополімеризацію стиролу та метилметакрилату в присутності ініціаторів різної природи. Залежно від ініціатора при співвідношенні мономерів 1:1 були одержані кополімери із вмістом стиролу, (%):

Пероксид бензоїлу.....	51
Металевий натрій.....	1
Хлорид олова (IV).....	99

Це було перше переконливе свідчення принципової різниці між діями радикального (пероксид), аніонного (Na) та катіонного ( $\text{SnCl}_4$ ) ініціаторів. Можливості йонної полімеризації незрівнянно більш порівняно з радикальною, яка придатна лише для ненасичених сполук. Йонна полімеризація дозволяє синтезувати полімери з мономерів, що містять

не тільки кратні зв'язки  $\text{C}=\text{C}$ , але й  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  та ін. За йонним механізмом полімеризуються численні гетероцикли, такі як циклічні етери, ацеталі, сульфідні, лактони, лактамі, силосксани. Практично відомим є лише один вінільний мономер, який нездатний до йонної, але здатний до радикальної полімеризації, це – вінілацетат. У той же час процеси йонної полімеризації селективні, і нерідко мономері, здатні до аніонної полімеризації, не можуть бути заполімеризовані за катіонним механізмом.

Йонна полімеризація дозволяє не тільки значно розширити асортимент мономерів, які можна заполімеризувати, але й у кожному разі надійно контролювати процес утворення полімерів, що важко зробити в умовах радикальної полімеризації, яка в більшості випадків є фатальним процесом. Тільки при йонному механізмі полімеризації можливо точно регулювати молекулярну масу полімеру та його стереорегулярність. На жаль, суттєвим гальмом у практичному використанні йонної полімеризації є складність технологічного втілення відповідних процесів та їхня висока вартість порівняно з радикальними.

## 1.1. Чим відрізняється йонна полімеризація від радикальної

У ч.І “Полімерної хімії” була детально описана радикальна полімеризація. Серед усіх процесів полімеризації це перший і найбільш вивчений розділ ланцюгових реакцій синтезу полімерів. Недарма дослідники цих реакцій спочатку намагалися їх трактувати як радикальні, а славетний Герман Штаудінгер, наприклад, вважав полімеризацію формвльдегіду спонтанним процесом, який взагалі не потребує ініціатора. Дослідження вчених різних країн упродовж багатьох років дозволили нарешті остаточно визначити основні відмінні між радикальною та йонною полімеризаціями. Наведемо головні з них.

По-перше, як і будь-яка реакція йонного типу йонна полімеризація винятково чутлива до природи середовища: зміна його полярності може змінити кінетику процесу та призвести до утворення макромолекул різної будови. Для радикальної полімеризації полярність розчинника в цьому відношенні не має значення. Вона може вплинути тільки на молекулярну масу полімеру за рахунок передачі ланцюга на розчинник.

Друга відміна стосується впливу ініціатора. У радикальних процесах зростаючий ланцюг “забуває” про будову ініціатора вже через 2-3 приєднані ланки мономеру. Природа ініціатора впливає лише на швидкість генерації первісних радикалів, яка завжди є лімітувальною

стадією полімеризації ( $k_1 \ll k_2$ ). Зовсім інакше поведуть себе йонні ініціатори, фрагменти яких (крім випадку вільних йонів) можуть брати участь також і в стадіях росту, передачі й навіть обриву ланцюга. Швидкість їх взаємодії з мономерами може бути як менша, так і більша за швидкість росту ланцюга ( $k_1 < k_2$  або  $k_1 > k_2$ ).

Третьою відмінною особливістю йонної полімеризації є неможливість бімолекулярного обриву; активні центри цього процесу – йони однакового заряду, які можуть тільки відштовхуватися. Кінетичний обрив при йонній полімеризації взагалі буває не часто, а якщо і відбувається, то мономолекулярно. Нагадаємо, що загибель радикала можлива тільки при його зустрічі з іншим радикалом, тобто за бімолекулярним механізмом.

Нарешті, при йонній полімеризації можна тонко регулювати структуру та молекулярну масу полімеру. Лише йонні процеси дозволяють одержувати стереорегулярні та монодисперсні полімери.

Будь-яка полімеризація виникає за рахунок розриву ковалентного зв'язку в молекулі мономеру. Цей розрив, як відомо, може проходити гомолітично, і тоді утворюються радикали – активні центри радикальної полімеризації. При гетеролітичному розриві утворюються йони – активні центри йонної полімеризації. Для вільного мономеру, таким чином, активними центрами можуть бути три стани тривалентного вуглецю,



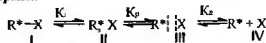
і відповідно до них він може вступати в радикальну, аніонну та катионну полімеризацію.

Якщо радикали короткоживучі, але існуючі у вільному стані частинки, вільні карбаніони й карбокатиони бувають дуже рідко. І коли в органічній хімії йдеться про йонні реакції, часто мається на увазі, що участь у них беруть не йони вуглецю, а сильно поляризовані інтермедіати, йонний стан яких проявляється лише як одна з резонансних структур. Наприклад, промисловий мономер формальдегід із сильно поляризованим карбонільним зв'язком часто в реакціях виступає як йонна сполука, і це пояснюється резонансом  $\text{CH}_2 = \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2^+ - \text{O}^-$ . Таку поляризацію ковалентного зв'язку можна зобразити й так:  $\text{CH}_2^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ . Для металоорга-

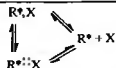
нічних сполук  $\text{RMe}$ , які можна розглядати як солі металу  $\text{Me}$  та кислоти  $\text{R-H}$ , була запропонована ще одна форма запису –  $\text{R}^{\ominus} \cdot \text{Me}^{\oplus}$ . Такі асоційовані протіони зветься йонною парою. Це поняття в 1926 р. було введено в хімію видатним датським ученим Нільсом Янчиксеном Б'єррумом (1879–1958). У той час було відомо, що неорганічні солі при розчиненні у воді повністю дисоціюють. Вважалося, що так само вони будуть себе поводити і в інших розчинниках. Однак виявилось, що розчин  $\text{NaCl}$  у рідкому аміаку поводить себе як слабкий електроліт, і його електропровідність описується тими ж рівняннями, що існують для водних розчинів оцтової кислоти, де вона лише в невеликій кількості знаходиться у вигляді вільних йонів. Щоб пояснити це явище, Б'єррумом припускав, що в рідкому аміаку і в інших неводних розчинах протилежно заряджені йони асоціюють у нейтральні йонні пари, які не впливають на електропровідність розчину. З часом йонні пари були виявлені в багатьох органічних реакціях, але особливе місце ці сполуки посідають у процесах йонної полімеризації.

Розглянемо систему  $\text{R}^* - \text{X}$ , де  $\text{R}^*$  – фрагмент ініціатора або полімерний ланцюг із частковим або повним зарядом будь-якого знака (йон).  $\text{X}$  – фрагмент ініціатора з частковим або повним зарядом протилежного знака (протіон). До цієї формули можна звести більшість реальних сполук, які є йонними ініціаторами або продуктами їх взаємодії з мономерами.

У розчинах такі гетерополікритні сполуки можуть знаходитися в чотирьох різних формах:



У молекулах I форми між фрагментами знаходиться ковалентний зв'язок, і вони в полімеризації неактивні. Активними центрами є контактна йонна пара II, розділена (молекулами розчинника) йонна пара III та вільні йони IV.  $K_1$ ,  $K_2$  та  $K_3$  – константи рівноваги йонізації, розділення та дисоціації відповідно. Перехід контактних йонних пар в розділені йонні пари не є обов'язковим перед стадією дисоціації, і можливі перетворення цих станів можна проілюструвати схемою.



Можна також повністю зсунути рівновагу в бік існування внятаково розділених йонних пар при додаванні до розчинів металоорганічних сполук краунетерів.

Для металоорганічних (карбатионних) активних центрів доведено існування активних центрів більш складної будови, а саме трійників:  $M_n^+, X^+$ ,  $M_n^+, X^+$ , а також квадруполів



Усі наведені константи рівноваги можуть бути вираховані за даними УФ-спектрів. Серед них надійніше можна розрахувати  $K_a$ , для визначення якої можна скористатися даними з електропровідності й рівнянням, яке вивів видатний американський електрохімік Раймонд Фуосс (1905–1987):

$$\frac{F}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{C\lambda f^2}{\lambda_0^2 F K_a}$$

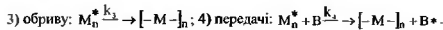
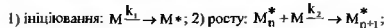
де  $F$  – емпірична функція Фуосса (таблична);  $\lambda$  та  $\lambda_0$  – мольні електропровідності розчину при даній концентрації та нескінченному розведенні відповідно;  $C$  – концентрація;  $f$  – коефіцієнт активності йонів.  $K_a$  дозволяє не тільки розрахувати концентрацію йонів, але й визначити міжйонну відстань  $a$ , яка може бути знайдена за рівнянням Б'єррума – Фуосса:

$$K_a = \frac{3000}{4\pi N_0 a^3} \exp\left(\frac{-e^2}{a\epsilon kT}\right),$$

де  $N_0$  – число Авогадро;  $e$  – заряд електрона;  $\epsilon$  – діелектрична проникність;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютна температура. Відстань  $a$  – критерій в оцінці типу йонних пар. Для контактних йонних пар ця відстань наближається до суми йонних радіусів, а в розділених йонних парах вона суттєво більше цієї суми.

## 1.2. Кінетичні особливості йонної полімеризації

Як уже підкреслювалося вище, стаціонарна радикальна полімеризація завжди проходить за однією кінетичною схемою, основою якої є умова  $v_1 = v_3$ . Обов'язковою умовою для радикальної полімеризації є також повільне ініціювання. Швидкість йонної полімеризації, як і радикальної, може визначатися чотирма реакціями:



(символ  $[-M-]_n$  тут відповідає "мертвому" полімеру, що не містить активного центру).

Якщо при радикальній полімеризації відбувається як мінімум три з цих реакцій (1, 2 і 3), йонна полімеризація часто реалізується за рахунок тільки двох реакцій (1 та 2) або трьох (1, 2 та 4). Такі процеси зветься **безобривними**.

Найбільше значення для швидкості утворення полімеру завжди має концентрація активних центрів  $M^*$ , яка залежить від швидкостей їх ініціювання ( $v_1$ ) та загибелі (обриву  $v_3$ ):

$$\frac{d[M^*]}{dt} = v_1 - v_3 \quad (1.1)$$

Як відомо, стаціонарний процес полімеризації відбувається за умови  $[M^*] = \text{const}$ . Для йонної полімеризації стаціонарний стан можливий при безобривному процесі, коли  $v_3 = 0$ . При швидкому ініціюванні ( $k_1 \gg k_2$ ) він практично існує протягом усього процесу. Якщо ініціювання не миттєве, то стаціонарна швидкість може встановитися через деякий час після нестаціонарного періоду. При йонній полімеризації з обривом стаціонарність може виникнути тільки за умови  $v_1 = v_3$ , тобто за тих же умов, що і для радикальної полімеризації. У всіх інших випадках швидкість йонної полімеризації нестаціонарна.

Якщо при полімеризації відбуваються всі чотири реакції, що наведені вище, ступінь полімеризації буде залежати від швидкостей росту, обриву та передачі ланцюга:

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t v_2 dt}{\int_0^t v_2 dt + \int_0^t v_3 dt} \quad (1.2)$$

Найбільш специфічними процесами йонної полімеризації є безобривні процеси при відсутності реакцій передачі ланцюга ( $k_3 = 0$  та  $k_4 = 0$ ). У цих випадках при швидкому ініціюванні  $\bar{P}_n$  росте з конверсією мономеру:

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t v_2 dt}{\int_0^t v_2 dt} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M^*]} \quad (1.3)$$

Залежно від співвідношення швидкостей реакцій, що можуть відбуватися при йонній полімеризації, зміна значень  $\bar{P}_n$  та  $[M^*]$  у ході процесу буде відбуватися по-різному. На рис. 1.1 наведено залежності ступеня полімеризації від конверсії й концентрації активних центрів від часу реакції для різних варіантів йонної полімеризації.

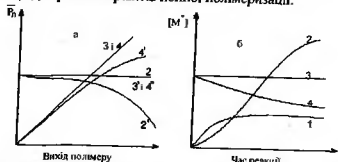


Рис. 1.1. Зміна середньочислового ступеня полімеризації (а) та концентрації активних центрів (б) у процесі йонної полімеризації: 1 – стаціонарна полімеризація з повільним ініціюванням; 2, 2' – нестационарна полімеризація з повільним ініціюванням; 3, 3' – стаціонарна полімеризація зі швидким ініціюванням; 4, 4' – нестационарна полімеризація зі швидким ініціюванням; реакції 1-4 – без передачі ланцюга; реакції 2, 3, 4, 4' – з передачею ланцюга; реакції 2', 3' – з обривом

Як видно з наведених на рис. 1.1 кривих, концентрація активних центрів та ступінь полімеризації можуть бути постійними в ході процесу, збільшуватись і навіть зменшуватись. Усе це залежить від співвідношення швидкостей ініціювання та росту, а також від присутнос-

ті або відсутності передачі та обриву ланцюга. Розглянемо кінетичні залежності деяких процесів йонної полімеризації.

**Безобривна йонна полімеризація зі швидким ініціюванням.** За умови, що процес проходить на активних центрах одного типу (наприклад, на контактних йонних парах), швидкість росту ланцюга буде пропорційна концентрації мономеру та ініціатора:

$$v_2 = k_2[M]/[I]_0; \quad (f - \text{ефективність ініціювання}) \quad (1.4)$$

Ступінь конверсії  $x$  у момент часу  $t$  можна знайти за рівнянням

$$-\ln(1-x) = k_2 f [I]_0 t, \quad (1.5)$$

при цьому поточна концентрація мономеру визначається як

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_2 f [I]_0 t). \quad (1.6)$$

Ступінь полімеризації знаходиться за рівнянням 1.3. При безобривній полімеризації, коли відбуваються тільки дві реакції – швидкого ініціювання та росту, утворюються практично монодисперсні полімери і  $\bar{P}_n \approx \bar{P}_w$ .

Якщо ж в умовах швидкого ініціювання виникають реакції передачі ланцюга на мономер та розчинник (відносні константи швидкості цих процесів  $C_M$  та  $C_S$  відповідно), то це зменшує молекулярну масу полімеру. Середньочисловий ступінь полімеризації в цьому випадку після інтегрування рівняння 1.2 буде дорівнювати

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{f[I]_0 + N_M + N_S} \quad (1.7)$$

де  $N_M$  та  $N_S$  – кількість актів передачі ланцюга на мономер та розчинник відповідно.

$$N_M = \frac{C_M}{1+C_M} ([M]_0 - [M]), \text{ а якщо } C_M \ll 1, \text{ то } N_M = C_M([M]_0 - [M]). \quad (1.8)$$

Число актів передачі на розчинник визначається як

$$N_S = [S]_0 - [S] = [S]_0 \left\{ 1 - \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{C_S} \right\}, \text{ і якщо } [S]_0 \gg [S], \text{ то}$$

$$N_S = C_S [S]_0 \ln \left( \frac{[M]_0}{[M]} \right) \quad (1.9)$$

Запис рівняння 1.7 у більш зручному вигляді з підстановкою 1.8 та 1.9 і ступеня конверсії  $x$  буде такий:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{f[I]_0}{x[M]_0} + \frac{C_M}{1+C_M} + \frac{[S]_0}{x[M]_0} \left[ 1 - (1-x)^{C_S} \right] \quad (1.10)$$

З використанням спрощень, наведених у 1.8 та 1.9, це рівняння виглядає так:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{f[I]_0}{x[M]_0} + C_m + \frac{C_t[S]_0 \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)}{x[M]_0} \quad (1.11)$$

Полімеризація зі швидким ініціюванням та обривом. В йонній полімеризації кінетичний обрив ланцюга – явище нестипове. Такі процеси відомі лише в деяких випадках катіонної полімеризації. Утворення при швидкому ініціюванні початкова концентрація активних центрів  $[M^*]$  починає зменшуватися до повного припинення полімеризації. Як уже згадувалося, обрив в йонній полімеризації може бути лише мономолекулярним, і його швидкість описується рівнянням:

$$v_3 = k_3[M^*] \quad (1.12)$$

Зменшення концентрації активних центрів відбувається згідно із залежністю

$$[M^*] = f[I]_0 \exp(-k_3\tau), \quad (1.13)$$

ступінь перетворення мономера визначається за рівнянням

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \frac{k_2}{k_1} \left( [M^*] - f[I]_0 \right), \quad (1.14)$$

або

$$\ln(1-x) = \frac{k_2 f[I]_0}{k_1} [\exp(-k_3\tau) - 1] \quad (1.15)$$

Граничний ступінь конверсії мономера  $x_{sp}$  можна одержати із залежності:

$$-\ln(1-x_{sp}) = \frac{k_2}{k_1} f[I]_0, \text{ де } x_{sp} = 1 - \frac{[M]_{sp}}{[M]_0} \quad (1.16)$$

Можна також визначити граничну концентрацію мономера за рівнянням

$$[M]_{sp} = [M]_0 \exp\left(-\frac{k_2}{k_1} f[I]_0\right) \quad (1.17)$$

**Безобривна полімеризація з повільним ініціюванням**

При всіх варіантах ініціювання швидкість росту завжди описується рівнянням 1.4. При повільній взаємодії ініціатора з мономером концентрація активних центрів поступово збільшується згідно із залежністю

$$[M^*] = f([I]_0 - [I]), \quad (1.18)$$

а швидкість ініціювання залежить також і від концентрації мономера:

$$v_1 = k_1 f[I][M]. \quad (1.19)$$

Запишемо рівняння 1.19 та 1.4 у диференціальній формі (при  $f=1$ )

$$-\frac{d[I]}{dt} = \frac{d[M^*]}{dt} = k_1[I][M] \quad - \frac{d[M]}{dt} = k_2[M][M^*] \text{ та поділимо}$$

перше на друге:  $\frac{d[M^*]}{d[M]} = -\frac{k_1[I]}{k_2[M^*]}$ , або  $[M^*]d[M^*] = -\frac{k_1}{k_2}[I]d[M]$ .

Інтегрування останнього рівняння за умови, що  $[I]$  мало відрізняється від  $[I]_0$  (тобто  $[I] \approx [I]_0$ ), дає залежність, за якою збільшується поточна концентрація активних центрів:

$$[M^*] = \sqrt{2\frac{k_1}{k_2}[I]_0([M]_0 - [M])}. \quad (1.20)$$

Схожою комбінацією та інтегруванням рівнянь 1.19 та 1.4, але з перемінним значенням  $[I]$ , можна одержати залежність для поточної концентрації мономера:

$$[M] = [M]_0 + \frac{k_2 f}{k_1} [I]_0 \left( \ln \frac{[I]}{[I]_0} - \frac{[I]}{[I]_0} + 1 \right) \quad (1.21)$$

Середньочисловий ступінь полімеризації у відсутності передачі ланцюга буде визначатися залежністю

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{f([I]_0 - [I])}, \quad (1.22)$$

а при реакціях передачі на мономер та розчинник

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{f([I]_0 - [I]) + N_m + N_s} \quad (1.23)$$

**Йонна полімеризація з повільним ініціюванням та обривом.**

Кінетика таких процесів багато в чому збігається з кінетикою радикальної полімеризації. Тут теж можливі квазістаціонарні умови, коли швидкість ініціювання дорівнює швидкості обриву:  $v_1 = v_3$ . За цих умов, якщо концентрація мономера входить у рівняння швидкості ініціювання,  $f k_1 [I][M] = k_3 [M^*]$ . Звідси стаціонарна концентрація активних центрів буде

$$[M^*] = \frac{f k_1 [I][M]}{k_3}, \quad (1.24)$$

$$v_2 = \frac{k_2 k_1}{k_3} [I][M]^2 \quad (1.25)$$

У відсутності передачі ланцюга середньочисловий ступінь полімеризації визначається простою залежністю

$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [M]^2}{k_3}, \quad (1.26)$$

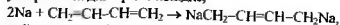
а якщо існує передача ланцюга на мономер та розчинник S, тоді

$$\frac{i}{\bar{P}_n} = \frac{k_3}{k_2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (1.27)$$

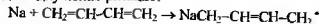
## 2. АНІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНЛЬНИХ МОНОМЕРІВ

### 2.1. Початкові дослідження аніонної полімеризації

Перші цілеспрямовані дослідження аніонної полімеризації відносяться до початку ХХ ст. У 1910 р. англійські дослідники Ф.Метьюз та Е.Стрейндж одержали патент на полімеризацію бутадієну та ізопрену в присутності лужних металів. Через чотири роки видатний німецький хімік Вільгельм Шленк (1879–1943) опублікував статтю, де було описано одержання високомолекулярного полістиролу та 1-фенілбутадієну під дією тонкодисперсного натрію в ефірному середовищі. Однак ніяких уявлень про механізм будь-якої полімеризації взагалі тоді не існувало, і лише в 1920 р. Герман Штаудінгер (про що вже згадувалося в ч.1 "Полімерної хімії") дійшов висновку про ланцюговий характер полімеризаційного процесу. Він, певно, і вперше виявив аніонний характер полімеризації формвльдегіду під дією метилату натрію. У 1928 р. майже одночасно з'являються незалежні публікації майбутнього лауреата Нобелівської премії професора Гейдельберзького університету Карла Вальдемара Циглера (1898–1973), професора Ленінградського університету Сергія Васильовича Лебедева (1874–1934) та вже згаданого Вільгельма Шленка. Якщо Циглер і Лебедев вважають, що при дії натрію на бутадієн утворюється динатрієве похідне,



і подальший процес полімеризації полягає в приєднанні мономеру за зв'язком C–Na, то, за Шленком, при цьому утворюється радикал, що ініціює відповідну полімеризацію:



Як буде показано далі, істина знаходилася саме в об'єднанні цих, здавалося, протилежних, концепцій. Однак більшість дослідників того часу підтримували механізм Шленка.

Однозначно радикальний механізм полімеризації у присутності металевго натрію був відкинтий завдяки красивому експерименту

видатних радянських учених Абрама Давидовича Абкіна (1903–1983) та Сергія Сергійовича Медведєва (1891–1970) у Фізико-хімічному інституті ім. Карпова. (Слід відмітити, що цей московський інститут був першою науковою установою в СРСР, де почалися фундаментальні дослідження з полімерної хімії). Із 1936 р. у престижному журналі Transactions of the Faraday Society з'являється стаття цих авторів, де описано полімеризацію бутадієну в замкнутій посудині (рис. 2.1):

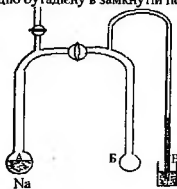
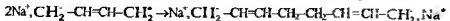
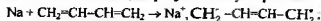


Рис. 2.1. Схема приладу Абкіна та Медведєва для вивчення природи активних центрів при полімеризації бутадієну в присутності Na.

З допомогою манометра В стежили в системі за зменшенням тиску, що виникав унаслідок полімеризації бутадієну (температура кипіння  $-4,4^{\circ}\text{C}$ ). Полімеризація виникала в ампулі А при введенні мономера в контакт з натрієм. Після відгону мономера в пусту ампулу Б і перекривання крана тиск не змінювався. Це означало, що активні центри були зруйновані, або залишилися в ампулі А. Коли бутадієн через деякий час знов сконденсували в ампулі А, полімеризація поновлювалася з тією ж швидкістю. Виходячи з цього, Абкін і Медведєв зробили висновок, що активні центри є довгоживучими частинками, що не руйнуються у відсутності мономера, тобто вони не можуть бути радикалами і є аніонами.

Як уже згадувалося, істина лежала саме в поєднанні йонної концепції Циглера та радикальної – Шленка. У дійсності спочатку утворювалися йон-радикали, які миттєво димеризувалися з утворенням біаніонів



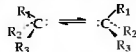
Хоч довгоживучий характер аніонних активних центрів було зафіксовано і в дослідях Абкіна та Медведєва, і в роботах Циглера, лише через 20 років у 1956 р. професор університету при Нью-Йоркському дослідному полімерному центрі Майкл Шварц заново відкрив безобривну полімеризацію і чітко продемонстрував усі можливості таких систем. Саме Шварцу належить термін “живучі полімери” (“living polymers”), який відразу ж закріпився в науковій літературі, (частіше у нас кажуть “живі полімери”). Шварцу також належать поняття “мертві” та “сплячі” полімери, які теж широко використовуються в полімерній хімії.

Таким чином, при аніонній полімеризації вільних мономерів активними центрами реакції є карбаніони, що знаходяться у вигляді йонних пар, або вільних йонів. Карбаніони є важливими проміжними сполуками в багатьох органічних реакціях. Нижче ми зупинимося на деяких властивостях цих йонів.

## 2.2. Карбаніони та їх властивості

Карбаніони – заряджені частинки, які містять атом вуглецю з неподіленою парою електронів. Цей атом з'єднується з іншими атомами трьома  $\sigma$ -зв'язками або  $\sigma$ - та  $\pi$ -зв'язками. Біля від'ємно зарядженого атома вуглецю замісники можуть розмішатися як в одній площині, так і в кутах тригранної піраміди, вершиною якої є атом С<sup>-</sup>.

При відсутності стеричних перешкод алкілзаміщені карбаніони мають пірамідальну структуру, і заряджений атом вуглецю знаходиться в  $sp^3$ -гібризованому стані. Такі аніони хіральні, враховуючи, що неподілена пара електронів є четвертим замісником, але енергетичний бар'єр взаємопереходу енантімерів настільки малий, що існують в індивідуальному стані вони не можуть і знаходяться в динамічній рівновазі:



Прикладом плоского карбаніона є трифенілметильний аніон:





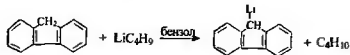
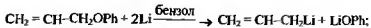
Фенільні ядра в цьому аніоні завдяки стеричним умовам утворюють "пропелер" з кутом 30°.

Найпоширеніші сполуки, до складу яких входять карбаніони, — металоорганічні. Металоорганічні сполуки — це й ініціатори аніонної полімеризації, і зростаючі макромолекули. Як уже було сказано вище, їх можна розглядати як солі С-Н-кислот, тобто вуглеводнів та їх похідних. Металоорганічні сполуки в розчинах можуть дисоціювати за зв'язком С-Ме, утворюючи карбаніони:



Дисоціація тим більша, чим більш делокалізований заряд на карбаніоні й чим менший потенціал йонізації металу Ме. Велике значення також має і розчинник: чим більша його здатність до сольватації йонів та чим більша діелектрична проникність, тим більша константа дисоціації.

Існує багато методів синтезу металоорганічних сполук, наприклад:



Як уже згадувалося вище, дисоціація металоорганічних сполук проходить через декілька стадій у рівновазі з йонними парами. Йонні пари не можуть бути зафіксовані вимірюванням електропровідності, але мають чіткі максимуми за зв'язаних карбаніонів в електронних спектрах, що дозволяє їх якісно й кількісно фіксувати.

Електронна спорідненість вуглецю невелика, тому відносна стабільність карбвіонів і кислотність відповідних С-Н-кислот тим більша, чим більше делокалізований на ньому негативний заряд. Висока стабільність в ароматичних багатоядерних конденсованих аніонів, наприклад, флуоренілу:



Безпосереднє вимірювання  $pK_a$  вуглеводнів та багатьох їх похідних звичайними методами (потенціометричними або кондуктометричними) можливо лише в рідких випадках. Тому для знаходження цього параметра вимірюють константу рівноваги взаємодії С-Н-кислот з металоорганічним похідним (сіллю) іншої сполуки, для якої  $pK_a$  відомо:



За методом Стрейтвізера, цю рівновагу досліджують, обробляючи суміш вуглеводнів RH та R'H недостатньою кількістю циклогексилата літію. Якщо  $pK_a^1$  відомо, то  $pK_a$  знаходять із співвідношення:

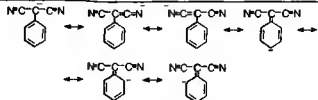
$$pK_a - pK_a^1 = \lg \frac{[\text{RMe}]}{[\text{R}'\text{H}]} - \lg \frac{[\text{R}'\text{Me}]}{[\text{RH}]}$$

Нижче наведено  $pK_a$  для вуглеводнів та деяких інших сполук:

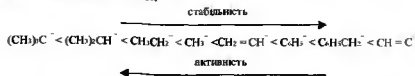
$pK_a$	$pK_a$
циклогексан.....51	метанол.....29*
етан.....49	ацетилен.....25
метан.....48	флуорен.....22,8
етилен.....44	PhCH <sub>2</sub> CN.....21,9*
бензол.....43	п-нітротолуол.....20,5
толуол.....41	фенол.....18,2*
трифенілметан.....31,5	PhCH(CN) <sub>2</sub> .....4,2*

\*Константи виміряно в розчині диметилсульфоксиду.

Наведені значення  $pK_a$  показують, що кислотність деяких вуглеводнів більша, ніж у спирту — метанолу. Це означає, що, наприклад, флуореніл-аніон буде стійкий у метанольному розчині. Кислотність вуглеводнів зростає також в ряду  $sp^3 - sp^2 - sp$ -гібридації (зрівнявши  $pK_a$  метану, етилену та ацетилену). Помітно стабілізує аніон фенільний замісник. Найбільший ефект збільшення кислотності вуглеводнів спостерігається при введенні в їх молекули електроноакцепторних груп. Уведення в ядро толуолу нітрогрупи збільшує константу дисоціації останнього більш ніж на 20 порядків. Приблизно такий же ефект викликає заміна водню в метильному радикалі толуолу на CN-групу, а після введення другої CN-групи утворюється кислота (фенілмалондинітрил), за силою близька до карбонової. Така висока кислотність пов'язана зі стабілізацією відповідного аніона за рахунок делокалізації від'ємного заряду, що ілюструється граничними структурами:



Карбаніони можна розкласти в такий ряд збільшення стабільності та зменшення активності:



Як видно, цей ряд є антибатним до відповідного ряду радикалів (див. Ч.І. Полімерна хімія).

Замісники, які стабілізують карбаніони, складають такий ряд:



### 2.3. Ініціювання аніонної полімеризації

Ініціаторами аніонної полімеризації можуть бути лужні й лужноземельні метали та їх похідні – металалкіді, металариди, алкоксиди та аміді. Безпосереднє використання лужних металів як аніонних ініціаторів практично припинилося в 50-х рр. після появи їх йон-радикальних солей – комплексів із багатоатомними ароматичними вуглеводнями.

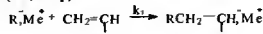
Вибір ініціатора в аніонній полімеризації, на відміну від радикальної, часто носить вирішальний характер. Наприклад, магнійалкіді не викликають полімеризації стиролу навіть при підвищених температурах, але здатні полімеризувати вінілхлорид. Взагалі активність металоорганічних сполук залежить від ступеня йонності зв'язку С-Ме, яку можна розрахувати, використовуючи електронегативності атомів, що його утворюють:

Йонність зв'язку, %

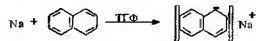
$(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ .....	20
$\text{CH}_3\text{Li}$ .....	27
$\text{CH}_3\text{Na}$ .....	29
$\text{CH}_3\text{K}$ .....	31
$\text{CH}_3\text{Rb}$ .....	34

Відомо, що в такий же послідовності збільшується і активність відповідних металів. Але все це стосується неполярних середовищ, де сольватація катіона практично відсутня. У полярних апротонних розчинниках, наприклад у тетрагідрофурані (ТГФ), ряд активностей металоорганічних сполук (для лужних металів) має зворотний напрямок і залежить від радіуса відповідного катіона. Чим менше розмір катіона, тим більш концентрований у ньому позитивний заряд, і тим більш сильною він є кислотою, яка взаємодіє (сольватується) з основою – розчинником. Таким чином, у ТГФ та інших етерах активність катіонів буде зменшуватися в ряду:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ .

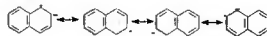
Реакцію ініціювання можна розглядати (в Льюїсівському розумінні) як кислотно-основну взаємодію: ініціатор – основа (донор), а мономер – кислота (акцептор):



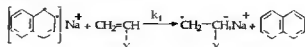
Існує і другий варіант ініціювання аніонної полімеризації – одноелектронний перенос. Схему такого ініціювання при взаємодії бутадієну з натрієм із початковим утворенням аніон-радикалів наведено на с.16. Пеана незручність використання лужних металів, що пов'язана з гетерогенністю реакційної системи, може бути успішно усунута їх заміною відповідними йон-радикальними солями. Лужні метали здатні розчинятися в розчинах багатоатомних ароматичних вуглеводнів в етерах або ТГФ з утворенням інтенсивно забарвлених у зелений колір йон-радикальних комплексів. Наприклад:



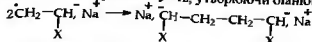
Делокалізація аніонного та радикального центрів стабілізує аніон-радикал нафталіну:



При взаємодії натрій-нафталіну з винільним мономером аніон-радикал віддає останньому один електрон і перетворюється на нейтральну молекулу нафталіну:



Аніон-радикали миттєво рекомбінують, утворюючи біаніони:



Утворюється димер з двома активними центрами, і ланцюг одночасно буде рости у двох напрямках. Лімітувальною стадією є перша реакція, тому вона і є реакцією ініціювання.

Таким чином, при ініціюванні з одноелектронним переносом одночасно утворюються два типи активних центрів – радикальний та аніонний. Чи можливе одночасне проходження аніонної та радикальної полімеризації? Звичайно, так, і про це вже розповідалося в ч.1 підручника в розділі, присвяченому радіаційному ініціюванню. Але при ініціюванні аніон-радикалами радикальна полімеризація практично не відбувається. Це пов'язано з великою швидкістю такого ініціювання: у таких полярних розчинниках, як ТГФ значення  $k_1$  знаходяться в межах від 1 до  $10^7$ . Нагадаємо, що в радикальній полімеризації  $k_1$  має бути не більше  $10^5$ , бо високомолекулярні продукти можливі тільки за умови  $v_1 \ll v_2$ , оскільки  $\bar{P}_n = v_2/v_1$ . При використанні концентрації натрій-нафталіну  $10^{-2}$  моль/л у присутності мономеру миттєво утворюється саме така кількість йон-радикалів, але всі вони почати радикальну полімеризацію ніяк не можуть, бо рекомбінують до встановлення своєї стаціонарної концентрації близько  $10^{-6}$  моль/л. І тільки цей їх невеличкий залишок зможе викликати радикальний ріст ланцюга. Тобто, якщо припустити, що утворюється полімер з  $\bar{P}_n = 1000$ , і обрив іде рекомбінацією, то до 1 моля ініціатора приєднається 500 моль мономеру, а до  $10^{-6}$  моль ініціатора приєднається  $5 \cdot 10^4$  моль. Для стиролу, наприклад, це буде становити всього 0,05 г, або 0,025% при полімеризації 1 л його розчину з концентрацією 2 моль/л.

Як підкреслювалося в розд. 1.1, однією з головних відзнак йонної полімеризації є підвищена чутливість до полярності середовища. Нижче буде показано, що не тільки полярний розчинник, а навіть незначна його добавка може повністю змінити як кінетику процесу, так і структуру утвореного полімеру. У зв'язку з цим, по-перше, доцільно розглядати процеси аніонної полімеризації неполярних і полярних мономерів окремо, пам'ятаючи, що сам мономер теж створює середовище. По-друге, полімеризацію неполярних мономерів, у свою чергу, доцільно

окремо розглянути в неполярних (вуглеводневих) розчинниках, у присутності електродонорних добавок, і в розчинниках полярних.

#### 2.4. Аніонна полімеризація неполярних мономерів

Полімеризація в неполярних середовищах. Процеси такого типу були свого часу найбільш інтенсивно досліджувані, і саме успіхи в цій галузі надали можливість С.В.Лебедєву довести полімеризацію бутадієну під впливом натрію до промислового масштабу ще в 1932 р.

Дослідження кінетики полімеризації під впливом лужних металів у неполярних розчинниках стикається зі значними експериментальними труднощами, пов'язаними з гетерогенністю системи. Достатньо надійні результати можна одержати тільки для систем, які на всіх етапах дослідження залишаються гомогенними. При аніонній полімеризації неполярних мономерів – бутадієну, ізопрену та стиролу у вуглеводневих розчинниках, таких як гексан, бензол та толуол, найчастіше використовують розчини в них літійорганічних ініціаторів. (Стабільність літійорганічних сполук у вуглеводнях настільки велика, що їх 10-20% розчини в гексані є продажними реактивами). Полімеризацію таких систем зручно досліджувати при температурах від 0 до 50°C при концентраціях мономеру 2-4 моль/л та ініціатора  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  моль/л. Швидкість реакції ініціювання в цих випадках близька до швидкості росту, і якщо

$\frac{k_1}{k_2} < 10$ , кінетичні криві мають S-подібний характер (рис. 2.2, крива 1), а момент, коли досягається максимальна швидкість, можна прийняти за закінчення ініціювання. При  $\frac{k_1}{k_2} > 10$  помітити індукційний період на кривій

“конверсія-час” уже неможливо (рис. 2.2, крива 1), і в цих випадках зручно визначати швидкість ініціювання і росту за допомогою електронних спектрів, які дозволяють одночасно фіксувати збільшення концентрації активних центрів (для стирольного карбаніона, наприклад, максимум поглинання 343 нм) і зменшення концентрації вільних груп ( $\lambda_{\text{max}} = 298$  нм). Починаючи з моменту досягнення максимальної інтенсивності смуги поглинання карбаніона, швидкість полімеризації збігається зі швидкістю росту. Для системи стирол-LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-бензол американський полімерщик С.Байютер у 1962 р. встановив такі кінетичні залежності:

$$v_1 = k^I[M][I]^{1/6} \quad \text{та} \quad v_2 = k^{II}[M][M_n^-Li^+]^{0.5} \quad (2.1)$$

Дробові порядки за ініціатором та активними центрами пояснюються асоційованим станом цих реагентів у розчині, які знаходяться в рівновазі з мономерними формами:

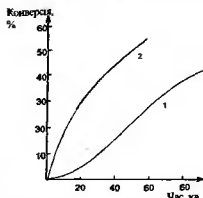
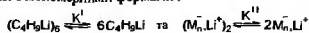
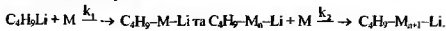


Рис. 2.2. Кінетичні криві: 1 — полімеризація стиролу  $[M] = 2,5$  моль/л,  $[LiC_2H_5] = 4,55 \cdot 10^{-3}$  моль/л у бензолі при  $0^\circ C$ ; 2 — полімеризація бутадієну  $[M] = 3,2$  моль/л,  $[LiC_2H_5] = 3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л у гексані при  $50^\circ C$ .

Одержані Байуотером залежності 2.1 можна пояснити, якщо прийняти, що ініціювання та ріст проходять тільки на мономерних формах відповідних реагентів:



У такому разі константи рівнянь 2.1 будуть дорівнювати:

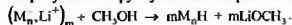
$$k^I = k_1(K^I)^{1/6}, \quad k^{II} = k_2(K^{II})^{1/2}. \quad (2.2)$$

Відносно повільне ініціювання впливає на молекулярно-масовий розподіл (ММР) полімеру, бо ріст ланцюгів починається в різний час, і якщо перші з них виростають в умовах великої концентрації мономера, останні — при його дефіциті. При необхідності одержання монодисперсних полімерів (а саме при аніонній полімеризації на живих ланцюгах їх тільки і можна одержати) використовують метод "посіву". Метод полягає в тому, що реакцію ініціювання проводять окремо, одержуючи спочатку коротенькі олігомери при  $[M]/[I] \approx 5-10$ . При взаємодії таких пента-декамерів із мономером, минаючи стадію ініціювання, одразу починається ріст ланцюгів. Із самого початку

процесу швидкість полімеризації стаціонарна і з урахуванням рівняння 2.2 відповідає виразу:

$$v_2 = k_2(K^{II})^{1/2} [M] \left( \frac{[I]}{2} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Ступінь асоціації літійорганічних сполук  $LiR$  залежить від природи  $R$  та розчинника. У вуглеводневих розчинниках ці сполуки з нормальними алкілами завжди гексамерні. Ізоалкіли зменшують ступінь асоціації, наприклад втор- і трет-бутиллітій — тетрамерні. Здатність літійалкілів до асоціації вперше було зафіксовано саме при дослідженні аніонної полімеризації, коли М.Мортон у 1961 р. порівняв в'язкість розчинів живих та дезактивованих полімерів. При осадженні живих полімерів у метанол руйнуються літійорганічні сполуки:



Середньов'язкісна молекулярна маса живого полістиролу виявилася вдвічі більшою, ніж у полістиролу, пересадженого в метанолі, що однозначно довело димерну будову першого. Вимірювання молекулярних мас методом світлорозсіяння показало, що живі полібутадієні та поліізопрен тетрамерні.

Слід мати на увазі, що порядки реакцій ініціювання та росту залежать від концентрації ініціатора та мономера. При концентраціях, близьких до рівноважних, що відповідають константам  $K^I$  та  $K^{II}$ , ці порядки будуть збільшуватися, наближаючись до 1. Наприклад, при полімеризації бутадієну в гексані зменшення концентрації бутиллітію від  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  моль/л буде відповідати збільшення порядку за ініціатором у швидкості ініціювання від 1/6 до 1.

Одержати монодисперсні полімери з точно заданою молекулярною масою можна тільки за умови  $k_1 \gg k_2$  користуючись простою залежністю:

$$M_n = \frac{[M]}{[I]} m x \quad (2.4)$$

де  $m$  — молекулярна маса мономера,  $x$  — ступінь конверсії. Достатньо хороший збіг значень розрахованої молекулярної маси  $M_n$  та експериментальної  $M_{екс}$  є свідченням існування "живих" полімерів, швидкого ініціювання та відсутності передачі ланцюга. Одержані в таких умовах полімери близькі до монодисперсних, тобто  $M_w/M_n \approx 1$ . Чим повільніше ініціювання, тим більшою буде  $M_{екс}$  порівняно з розрахованою серед-

нвчисловою молекулярною масою  $M_n$ . Табл. 2.1 демонструє таку залежність при ініціюванні полімеризації різними літійалкілами.

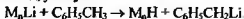
Таблиця 2.1

Молекулярні маси полімерів при ініціюванні літійалкілами в гексані

Полімер	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{теор}} \cdot 10^{-3}$		
		<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li
Полістирол	200	250	196	315
	100	140	98	190
Поліізопрен	200	220	195	307
	100	126	97	-

Як видно з таблиці, найактивнішим ініціатором у неполярному розчиннику є *втор*-бутиллітій. Менш активними є *n*-бутил- та *трет*-бутиллітій. У такій же послідовності змінюється активність цих металоорганічних сполук і в інших реакціях, якщо вестись вони у вуглеводневих розчинниках.

Таким чином, при відсутності реакцій обмеження росту ланцюга при полімеризації неполярних мономерів у неполярних розчинниках молекулярна маса відповідних полімерів має бути або близькою до розрахованої, або більшою за неї. Якщо  $M_{\text{теор}}$  менша за розраховану, це свідчить про наявність реакції передачі ланцюга на розчинник. Такі процеси можуть мати місце, наприклад, у толуолі:



Так, при розрахованій молекулярній масі поліізопрену 200000 (табл. 2.1) при проведенні полімеризації в толуолі на жодному з ініціаторів не можна досягти  $M_{\text{теор}} > 15000$ .

Яку ж максимальну молекулярну масу можна практично досягти на "живих" полімерах у відсутності передачі ланцюга? Головною перешкодою тут є зменшення розчинності полімеру з ростом його молекулярної маси. При звичайних концентраціях розглянуті вище полімери випадають із розчину ще задовго до того, як їхня молекулярна маса досягне  $10^6$ , і полімеризація припиняється завдяки суто дифузійним перешкодам. І все ж, дослідження росту "живого" поліізопрену при його концентрації  $10^{-4}$  моль/л дозволило витримати гомогенність розчину до молекулярної маси близько  $10^7$ , причому подальший ріст ланцюга вже не йшов, хоча в системі був присутній мономер. Це припинення полімеризації вже мало суто термодинамічну природу: була досягнута рівновага мономер-полімер.

Полімеризація в неполярних середовищах з каталітичною кількістю електронодонорних добавок. При аніонній полімеризації неполярних мономерів у неполярних розчинниках електронодонорні речовини (етери, ацетали, аміни та ін.) взаємодіють лише з металоорганічними сполуками — ініціаторами, концентрація яких невелика. Саме тому незначні добавки основ Льюїса сильно впливають на кінетику полімеризації в таких системах, утворюючи комплекси з ініціаторами або активними центрами:



Коефіцієнт  $\nu$  звичайно 1-2. В основному таке комплексування збільшує активність металоорганічних сполук і тим самим прискорює як ініціювання, так і ріст полімерних ланцюгів. Зрозуміло, що перехід електронодонора як на вакантну орбіталь катіона металу, так і на утворення молекулярну орбіталь комплексу приводить до послаблення зв'язку C—Me і збільшення реакційної здатності сполуки.

Баїуотер досліджував вплив добавок тетрагідрофурану (ТГФ) на полімеризацію стиролу в бензолі, ініційовану *n*-бутиллітєм. Швидкість полімеризації (рис. 2.2) набувала максимального значення при співвідношенні ТГФ/полістириллітій близько 10 і знов падала при збільшенні концентрації ТГФ.

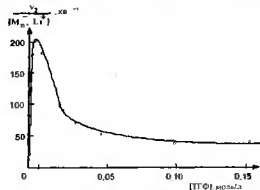
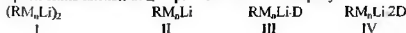


Рис. 2.3. Швидкість полімеризації стиролу в бензолі в присутності добавок ТГФ при концентрації полістириллітію  $1.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $20^\circ\text{C}$ ).

Аналіз кінетичних даних приводить до висновку про існування в системі при невеликих ( $< 0.05$  моль/л) кількостях ТГФ щонайменше чотирьох типів активних центрів "живого" полістиролу:



Між цими комплексами існує рівновага, яка змінюється зі збільшення концентрації ТГФ. Найактивнішим є комплекс III, концентрація якого найвища в точці максимуму кривої рис. 2.1. Подальше збільшення концентрації ТГФ призводить до переходу III у менш активний комплекс IV, чим і пояснюється зменшення швидкості полімеризації стиролу.

Збільшення швидкості полімеризації в неполярних середовищах, присутності полярних добавок залежить від основності останніх. Відносні константи швидкості полімеризації бутадієну в гексані при 20°C під дією *n*-бутиллітію у присутності різних добавок наведено табл. 2.2. (Концентрація мономеру 1,5, ініціатора – 0,01 моль/л).

Таблиця 2.2

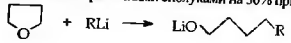
Відносні константи швидкості полімеризації (*k*) в системах бутадієн-бутиллітій-електронодonor (ЕД)

ЕД	ЕД/C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Li	k	ЕД	ЕД/C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Li	k
У відсутності ЕД	-	1	2,3-диметокси-бутан	0,5	20
Діетиловий етер	0,5	1,5	тетраметил-етилєндіамін	2,0	85
ТГФ	9,0	3,0		8,0	160
	2,0	20		2,0	145

З наведеної таблиці видно, що на швидкість полімеризації більшою мірою впливає не співвідношення ЕД/ініціатор, а основність ЕД.

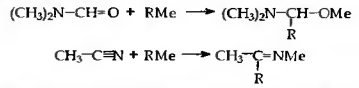
Полімеризація в полярних розчинниках. Полярність розчинника характеризується декількома параметрами, а саме: діелектричного проникністю  $\epsilon$ , дипольним моментом  $\mu$  та сольватуючої активності. Останній параметр особливо важливий при розгляданні процесів йонної полімеризації, на жаль, не може бути розрахований з допомогою значень  $\epsilon$  та  $\mu$ , від яких він залежить, тому що залежність ця досить складна і специфічна для кожної системи розчинник – йон.

Велике значення при виборі полярного розчинника в аніонній полімеризації має можливість його взаємодії з металоорганічними сполуками. Навіть такий популярний і здавалося б стабільний розчинник, як ТГФ, за 30 хв розщеплюється літійорганічними сполуками на 50% при 30°C:



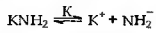
Полімеризацію з літійорганічними ініціаторами в ньому слід проводити при температурах нижче 0°C, коли ця реакція йде дуже повільно. У той же час ТГФ достатньо стабільний до металоорганічних сполук інших лужних металів.

Активно взаємодіють з металоорганічними сполуками диметилформамід та ацетонітрил:

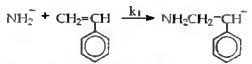


Такі розчинники можна використовувати для аніонної полімеризації або при дуже низьких температурах, або з іншими менш активними ініціаторами, наприклад алкоксидами, амідами та ін.

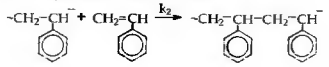
Головною особливістю полімеризації в полярних розчинниках є можливість дисоціації йонних пар на вільні йони. Ще в 1952 р. В.Хіггінсон та Н.Вудінг публікують роботу, де доводять вільноіонний механізм полімеризації стиролу під дією аміду калію в рідкому аміаку. Ця робота цитується майже всіма підручниками з хімії полімерів, хоч практичне значення її невелике: у хіміків є багато більш зручних розчинників, ніж аміак, що кипить при -33°C. За схемою авторів, яка і зараз вважається цілком коректною, у високополярному середовищі рідкого аміаку йде дисоціація аміду калію



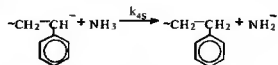
і амід-аніон ініціює полімеризацію стиролу з утворенням вільного карбаніона:



Ріст ланцюга відбувається на вільних йонах



і деякий час він залишається "живим", але йде передача ланцюга на розчинник:



Швидкості цих трьох реакцій такі:

$$v_1 = k_1[\text{NH}_2][\text{M}]; v_2 = k_2[\text{M}_n][\text{M}] = k_3[\text{NH}_2][\text{M}]; v_{45} = k_{45}[\text{M}_n][\text{NH}_2]$$

Користуючись рівняннями для константи рівноваги дисоціації аміду калію, знайдемо вираз для концентрації вільних йонів  $[\text{NH}_2^-]$

$$K = \frac{[\text{NH}_2^-][\text{K}^+]}{[\text{KNH}_2]} = \frac{[\text{NH}_2^-]^2}{[\text{KNH}_2]}, \text{ звідки } [\text{NH}_2^-] = (K[\text{KNH}_2])^{0.5}$$

і підставимо його в рівняння швидкості ініціювання:

$$v_1 = k_1 K^{0.5} [\text{M}][\text{KNH}_2]^{0.5}$$

За умови постійності концентрації зростаючих ланцюгів  $[\text{M}_n^-]$  (стаціонарності) мусить виконуватися рівність  $v_1 = v_{45}$ , тобто:

$$k_1 K^{0.5} [\text{M}][\text{KNH}_2]^{0.5} = k_{45} [\text{M}_n^-][\text{NH}_3] \text{ звідки } [\text{M}_n^-] = \frac{k_1 K^{0.5} [\text{M}][\text{KNH}_2]^{0.5}}{k_{45} [\text{NH}_3]}$$

Після підстановки цього виразу швидкість полімеризації буде виглядати так:

$$v_2 = \frac{k_1 k_2 K^{0.5} [\text{M}]^2 [\text{KNH}_2]^{0.5}}{k_{45} [\text{NH}_3]} \quad (2.5)$$

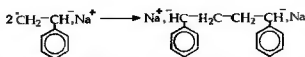
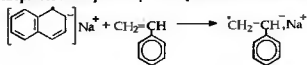
Таким чином, доказом полімеризації на вільних йонах є половинний порядок швидкості полімеризації за концентрацією ініціатора, що й було експериментально доведено в роботі.

Ініціювання швидке, тому ступінь полімеризації в цих умовах буде:

$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_{45}} = \frac{k_2 [\text{M}]}{k_{45} [\text{NH}_3]} = \frac{[\text{M}]}{C_S [\text{NH}_3]}$$

Слід відмітити, що публікація Хіггінсона та Вудінга мало вплинула на розвиток уявлень про механізм аніонної полімеризації. Полімерна наука завжди просувалася за технологією, а проведення процесів у рідкому аміаку практичного значення не мало. Усіх цікавили звичайні умови аніонної полімеризації в органічних розчинниках. Саме тому публікації Майкла Шварца, які з'явилися в 1956 р. про "живі" полімери та ріст їх ланцюгів на вільних йонах, були сприйняті як сенсація в полімерній науці.

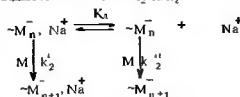
Класичною стала система, досліджена Шварцем: стирол – нафталінатрій – ПГФ. Схема ініціювання нафталінатрієм з утворенням біаніонів була наведена в розд. 2.3. При додаванні зеленого розчину нафталінатрію в тетрагідрофурані до стиролу (у відсутності вологи та кисню) миттєво утворюється яскраво-червоний розчин відповідного біаніона:



Полімеризація йде у двох напрямках, тому у виразі для ступеня полімеризації на відміну від кислотно-основної схеми ініціювання з'являється коефіцієнт 2:

$$\bar{P}_n = \frac{2[\text{M}]}{[\text{I}]}$$

Шварц припустив, що в тетрагідрофурані активні центри полістирилнатрію знаходяться в рівновазі "йонні пари-вільні йони" і на кожному типі цих центрів йде приєднання мономеру з різними швидкостями, які відповідають константам  $k_2^I$  та  $k_2^{II}$ :



Константа дисоціації йонних пар дорівнює:

$$K_a = \frac{[\text{M}_n^{\ominus}][\text{Na}^+]}{[\text{M}_n^{\ominus} \text{Na}^+]} = \frac{[\text{M}_n^{\ominus}]^2}{[\text{M}_n^{\ominus} \text{Na}^+]}$$

Враховуючи, що значення константи  $K_a$  невелике (близько  $10^8$ ), можна прийняти, що рівноважна концентрація йонних пар дорівнює початковій концентрації ініціатора:  $[\text{M}_n^{\ominus} \text{Na}^+] \cong [\text{I}]$ , тоді  $[\text{M}_n^{\ominus}] = K_a^{0.5} [\text{I}]$ . Загалом

на швидкість росту ланцюга з константою  $k_2$  буде дорівнювати сумі швидкостей росту на йонних парах та вільних йонах:

$$k_2[M][I] = k_2^1[M][I] + k_2^2 K_n^{0.5}[M][I]^{0.5}$$

Після ділення обох частин рівності на добуток  $[M][I]$  одержимо:

$$k_2 = k_2^1 + k_2^2 \frac{K_n^{0.5}}{[I]^{0.5}} \quad (2.6)$$

Швидкість аніонної полімеризації стиролу в тетрагідрофурані при кімнатній температурі занадто висока, щоб її можна було вимірювати ділатометрично, як це прийнято для радикальної полімеризації. У зв'язку з цим Шварц у своїх дослідженнях використав метод капілярного струменя. На рис. 2.4 наведено схему, що пояснює принцип цього методу. У T-подібній тейфлоновій кран А з градуйованих бюреток під тиском інертного газу подається розчин "посіву" та розчин мономеру. Змішування компонентів і полімеризація відбуваються в капілярі Б діаметром 1 мм. Капіляр занурено у вологий ТГФ, в якому миттєво припиняється полімеризація. Ступінь перетворення можна вимірювати за концентрацією мономеру, що не прореагував з допомогою хроматографа. Час реакції дорівнює об'єму капіляра, поділеному на швидкість проходження розчину через нього.

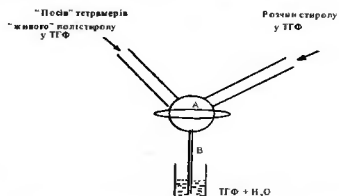


Рис. 2.4. Схема пристрою для дослідження полімеризації методом зупиненого струменя.

При довжині капіляра 50 мм і швидкості подачі розчину 2 мл/с час реакції становить близько 0,08 с і при  $[I] = 10^{-3}$  та  $k_2 = 300$ , що близько до умов експерименту, ступінь перетворення становить 0,034, або 3-4%.

Дослідивши кінетику системи "посів"-стирол-ТГФ при кімнатній температурі за наведеною методикою та рівняннями, Шварц розрахував константу росту ланцюга на йонних парах  $k_2^1 = 600$  та одержав несподівано високе значення для константи росту на вільних йонах:  $k_2^2 = 6,5 \cdot 10^4$ .

Численні дослідження, які розпочалися після цього в різних країнах світу, повністю підтвердили розрахунки Шварца.

Рівняння 2.6 є рівнянням прямої, що відсікає на ординаті відрізок, рівний  $k_2^1$ . Провівши серію експериментів з різними концентраціями ініціатора ("посіву"), німецький хімік Г.Шульд одержав очікувану графічну залежність (рис. 2.5):

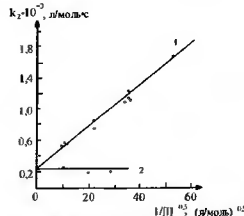


Рис. 2.5. Залежність сумарної константи росту полімеризації від зворотної концентрації ініціатора для системи стирол-нафталіназній-ТГФ при 25°C у відсутності (1) та присутності (2) буферного агента - тетрафенілборнату натрію  $NaB(C_6H_5)_4$ .

Додатковим свідченням про існування в системі вільних йонів стала залежність сумарної константи полімеризації від зворотної концентрації ініціатора в присутності буферного агента. Якщо константа дисоціації йонних пар за розрахунком за тангенсом нахилу прямої 1 становить близько  $10^{-7}$ , то  $K_n$  для тетрафтороборату натрію в тих же умовах на 3 порядки більша ( $\cdot 10^{-4}$ ), і добавка цієї речовини чинить повністю подавити дисоціацію йонних пар, що вперше спостерігав Шварц і що видно з рис. 2.5 (пряма 2).

Графічне розрахована константа росту на вільних йонах  $k_2^2$  згідно з нахилом прямої на рис. 2.5 дорівнює  $6,5 \cdot 10^4$ , а константа росту на



йонних парах  $k_2^I = 230$ . Як видно, розрахунки Шульца непогано збігаються з даними, одержаними Шварцем.

Природа протіона впливає тільки на активність йонних пар, швидкість росту ланцюгів на вільних йонах, як і очікувалося, залишається постійною (табл. 2.3):

Таблиця 2.3

Вплив протіона на аніонну полімеризацію стиrolу

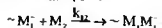
Протіон	Полімеризація в тетрагідрофурані		$k_2^{II}$	Полімеризація в діоксані
	$k_2^I$	$K_A \cdot 10^7$		$k_2^I$
Li <sup>+</sup>	160	2,2	6,5 · 10 <sup>4</sup>	0,94
Na <sup>+</sup>	80*	1,5		3,4
K <sup>+</sup>	60	0,8		19,8
Rb <sup>+</sup>	50	0,1		21,5
Cs <sup>+</sup>	22	0,02		24,5

\*Таке значення константи значно відрізняється від описаних вище і одержано Шварцем у роботах, виконаних пізніше.

Як видно з таблиці, активність йонних пар у сильно сольватуючому тетрагідрофурані зменшується в ряду Li<sup>+</sup>-Cs<sup>+</sup>. У малополярному діоксані цей ряд повністю антибатний.

Абсолютні значення  $k_2^I$  та  $k_2^{II}$  різні для різних мономерів, наприклад, для ізопрену в ПГФ вони становлять 0,2-та 2,8 · 10<sup>3</sup> відповідно, але співвідношення  $k_2^{II}/k_2^I = 10^3 - 10^4$  зберігається для всіх досліджених вільних мономерів.

Важливу інформацію про реакційноздатність мономерів можна одержати з допомогою описаних вище методик при дослідженні швидкостей реакцій перехресного росту, тобто приєднання різних мономерів до певного "живого" ланцюга:

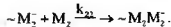


Константи перехресного росту  $k_{12}$  є найбільш об'єктивною характеристикою реакційноздатності даного мономера до еталонного активного центру і має значні переваги перед зворотними константами

кополімеризації  $1/r_1$ , які часто використовують для цієї мети (див. 4.1

"Радикальна полімеризація").

Для знаходження абсолютних значень констант перехресного росту  $k_{12}$  досліджують швидкість приєднання мономеру  $M_2$  до "посіву" "живих" ланцюгів  $\sim M_1$  при співвідношенні концентрацій, що дозволяє нехтувати реакцією

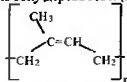


Константи швидкості перехресного росту деяких мономерів на "посіві 2" "живих" полістирольних ланцюгів ( $\sim M_1^+$ ) наведено нижче:

$k_{12}$	л/(моль · с)
$\alpha$ -метилстирол	27
<i>n</i> -метилстирол	180
$\alpha$ -фенілстирол	2400
2-вінілпірідин	50000

### 2.5. Стереорегулювання при аніонній полімеризації неполярних мономерів

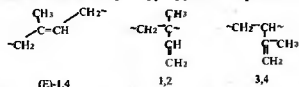
В аніонній полімеризації зміна протіона може призвести не тільки до зміни кінетики, але й до зміни мікроструктури ланок полімеру, до їх стереорегулювання. Одним із перших досягнень у цій галузі було одержання в 50-х рр. (Z)-поліізопрену-1,4, тобто природного каучуку, який до цього добували винятково із соку дерева гевеї (*Hevea brasiliensis*):



(Z)-поліізопрен-1,4

Цей полімер одержувався в присутності як м'якодисперсного металевого літію, так і літійорганічних сполук у неполярних розчинниках. Важко сказати, хто і де вперше провів цей синтез, бо роботи, пов'язані із синтетичним каучуком під час холодної війни в США та колишньому СРСР, були суворо засекречені.

При аніонній полімеризації ізопрену залежно від розчинника протиіона можливими є ще три структури полімерної ланки:



Ці ланки з'являються в усіх випадках ініціювання, крім систем з вуглеводневий розчинник. Співвідношення мікроструктур ланок поліізопрену наведено в табл. 2.4:

Таблиця 2.4

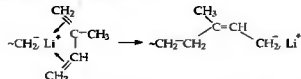
Структура поліізопрену, одержаного за різних умов аніонної полімеризації

Ініціатор	Розчинник	Вміст ланок, %			
		(Z)-1,4	(E)-1,4	1,2	3,4
етиллітій	пентан	94	0	0	6
	діетилловий етер	6	29	5	60
n-Бутиллітій	ТГФ	0	0	26	74
	металевий Na	29	29	0	42
	ТГФ	0	0	82	18
етилкалій	пентан	24	39	6	31
металевий Rb	пентан	5	48	8	39
ізопренілцезій	гептан	0	32	13	55
нафталінцезій	ТГФ	0	28	29	43
металевий Ва	гептан	71	0	0	29
	ТГФ	44	24	11	20

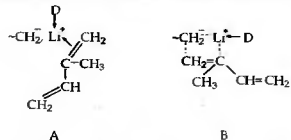
З матеріалу, наведеного в таблиці, видно, що перехід від літію до лужних металів з більшим радіусом відповідного катіона різко зменшується вміст ланок (Z)-форми. Сильний електрондонор тетрагідрофуран повністю виключає їх утворення незалежно від металу цієї закономірності з незрозумілих причин випадають лише результати, одержані в присутності барію).

Таким чином, стереорегулювання порушується як при ініціюванні металом із меншою здатністю до комплексоутворення, ніж літій, так при введенні в систему електрондонора, сильнішого за ізопрен. Слідодати, що ланки (Z)-форми в поліізопрені зникають не тільки при проведенні полімеризації в полярних розчинниках, а й при додаванні

мікрокількостей полярних добавок до вуглеводневих розчинів мономеру. Усе це вказує, що причиною стереорегулювання є комплексоутворення літійового протиіона з мономером, яке передує приєднанню останнього до зростаючого "живого" ланцюга полімеру. Спектральні дослідження показали, що найбільш імовірна така будова відповідного π-комплексу, яка геометрично наближає молекулу мономеру до (Z)-форми ланки, що він утворює:

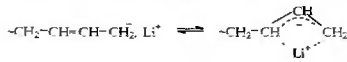


З усіх чотирьох можливих ланок поліізопрену (Z)-форма є найменш енергетично вигідна, і неможливість утворення π-комплексу з обома подвійними зв'язками мономеру приводить до її зникнення. Це відбувається при утворенні протиіоном літію комплексів з більш сильними електрондонорами (D), ніж ізопрен, наприклад ТГФ:



У π-комплексі А та диполь-дипольному комплексі В задіяно лише один із двох подвійних зв'язків мономеру завдяки взаємодії літію з молекулами донора, що призводить до зникнення стереорегулювання.

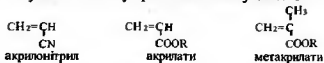
З допомогою літію не вдається одержати стереорегулярний полібутадієн. Це пов'язано з нерозгалуженою будовою цього мономеру, яка сприяє утворенню π-алілійного комплексу:



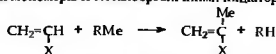
Можливо метильна група у другого вуглецевого атома ланки полізопрену стерично ускладнює для нього утворення л-алільного комплексу на відміну від полібутадієну.

### 2.6. Аніонна полімеризація полярних мономерів

Полярні мономерні, здатні до аніонної полімеризації, містять акти вторні замісники, ряд активності яких наведено в розд. 2.2. Найбільш важливі сполуки такого типу практичне застосування мають



Полярні замісники значною мірою впливають на атом водню, який він присєднаний до одного з них атома, підвищуючи його кислотність. Саме це призводить до бічної реакції металювання при взаємодії полярних мономерів із металоорганічними ініціаторами:



Ступінь проходження цієї реакції, що конкурує з ініціюванням, можна встановити за кількістю виділеного вуглеводню RH. Залежність реакції металювання від природи замісника X наведено в табл. 2.5:

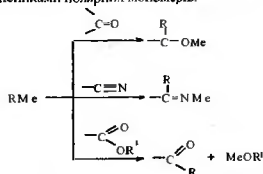
Таблиця 2.5

Металювання полярних мономерів еталакцідами

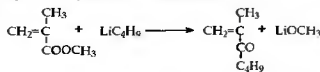
Мономер	Металакід	Розчинник	Т°С	Вихід бутану, %
акрилонітрил	бутилітій	гексан	30	14
		ПФ	-70	78
метилакрилат	бутилмагній бромід	гексан	-30	14
		етер	-30	41
метилвінілкетон	бутилмагній бромід	гексан	20	9
		гексан	-60	22

Як видно, металювання значно збільшується в присутності полярних розчинників.

Конкурує з реакцією ініціювання також взаємодія металоорганічних сполук із замісниками полярних мономерів:



Продукти наведених реакцій суттєво поступаються своєю активністю вихідним ініціаторам і навіть можуть повністю бути незначними для ініціювання. Прикладом останнього випадку може бути ініціювання бутиллітієм полімеризації метилметакрилату, коли значна його частина переходить у неактивний метилат літію:



Незважаючи на численні бічні реакції при ініціюванні полярних мономерів, їхні зростаючі ланцюги в більшості випадків "живі".

Полярні мономерні значно активніші за неполярні не тільки за рахунок більшої стабілізації карбаніона, але й за рахунок середовища, яке вони створюють, виступаючи паралельно як сольватуючі розчинники. У зв'язку з цим аніонну полімеризацію полярних мономерів проводять при низьких температурах (-50 ÷ -80°С), що забезпечує утворення високомолекулярних полімерів при великій швидкості й високому ступені перетворення процесу. Ініціювання при цьому швидке, але його ефективність рідко перевищує 0,1 за рахунок указаних вище бічних реакцій. При полімеризації метилметакрилату значна кількість ініціатора дезактивується при циклізації 2-3 мономерних ланок:

молекулярної маси (або ступеня полімеризації) від концентрації реагентів, яка використовується для "живих" макромолекул неполярних мономерів (рівняння 2.4), тобто:

$$\bar{P}_n = \frac{[M]}{f[I]_0} x.$$

Лінійне зростання молекулярної маси з конверсією, характерне для "живих" ланцюгів, спостерігається для багатьох полярних мономерів. Така залежність для метилметакрилату наведена на рис. 2.6:

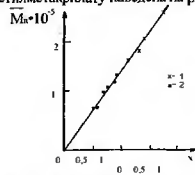


Рис. 2.6. Зростання молекулярної маси метилметакрилату з конверсією  $x = 1$  - полімеризація під дією комплексу  $C_2H_5Li \cdot Zn(C_2H_5)_2$ ; 2 - полімеризація після додавання другої порції мономера.

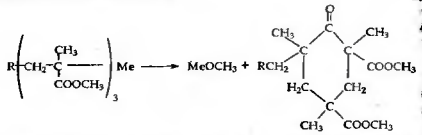
Ефективність ініціювання для деяких полярних мономерів наведено в табл. 2.6:

Таблиця 2.6

Ефективність ініціювання ( $f$ ) літіїбутилом полярних мономерів у толуолі

Мономер	Т°С	[M]/[I]	$f$
Метилакрилат	-80	81	0,09
Метилметакрилат	-80	125	0,01
Акрилонітрил	-50	60	0,01
Метакрилонітрил	-75	46	0,2

Рівняння 2.7 враховує можливість зміни порядків швидкості полімеризації полярних мономерів за їхніми концентраціями та концентрацією ініціатора. Ці порядки змінюються при переході від одного ініціатора до другого навіть в одному і тому ж розчиннику. Напри-



Відносне значення таких реакцій суттєво зменшується з ростом ланцюга, і при ступені полімеризації більше 200 вони практично припиняються. З урахуванням усіх розглянутих реакцій дезактивації рівняння швидкості полімеризації буде мати такий вигляд:

$$v_2 = \frac{k_1}{k_1'} k_2 [I]_0^n [M]^m,$$

де  $k_1'$  - сумарна константа всіх бічних реакцій ініціатора та активних центрів, що призводять до їх дезактивації;  $n$  та  $m$  - порядки реакції за мономером та ініціатором.

При збіганні порядків реакцій ініціювання та дезактивації співвідношення  $\frac{k_1}{k_1'}$  еквівалентне ефективності ініціювання  $f$ . У протилежному випадку  $f = \frac{v_2}{v_1}$ , де  $v_1$  - сумарна швидкість реакцій дезактивації.

Концентрації активних центрів у всіх випадках дезактивації ініціатора відповідає рівняння  $[M_n^-] = f[I]_0$ .

Якщо дезактивація зростаючих ланцюгів значна, що може виникнути при підвищених температурах полімеризації, то ці процеси слід розглядати як реакції мономолекулярного обриву з константою  $k_d$ , тоді для концентрації активних центрів треба використовувати інше рівняння:  $[M_n^-] = f[I]_0 \exp(-k_d t)$ . З його врахуванням швидкість полімеризації буде:

$$v_2 = \frac{k_1}{k_1'} k_2 [M]^m [I]_0^n \exp(-k_d t) \quad (2.7)$$

Одержане рівняння виконується за умови швидкого досягнення стаціонарної концентрації активних центрів, яке можливе лише при швидкому ініціюванні й такій же дезактивації. Для таких процесів справедлива така ж сама проста залежність середньочислової молеку-

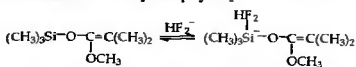


ми треба поводитися дуже обережно, бо раптом склеєні пальці можуть бути уже хірургічного втручання. Ціанакрилати застосовують у медицині — з їх допомогою можна зупинити кровотечу: мономер, що лімеризується на поверхні рани, утворює щільну плівку, яка зупиняє кров. Тканини навколо рани захищають поліетиленовою плівкою, якої не пристає ні мономер, ні полімер. Біорозклад поліціанакрилатів на живих тканинах проходить за 2-3 місяці з утворенням м'яких кісток антисептика — формальдегіду.

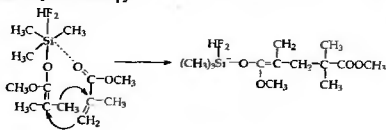
У 1983 р. О.Вебстер запропонував новий метод аніонної полімеризації метилметакрилатів, який одержав назву "полімеризація з переносом групи" (ППГ). У цьому процесі кожна стадія приєднання мономера ланцюга об'єднує в собі як реакцію ініціювання, так і реакцію росту.

ППГ відбувається під впливом комплексів металів O-силікетених нуклеофільними (електрофільними) сполуками, причому перші називає ініціаторами, а другі — каталізаторами. Нуклеофільними каталізаторами можуть бути такі солі, як  $K[HF_2]$  та  $[N(C_2H_5)_3]F$ . Електрофільними — слабкі кислоти Льюїса, наприклад галогеніди цинку. Як показав подальші дослідження, більш зручними виявилися нуклеофіли.

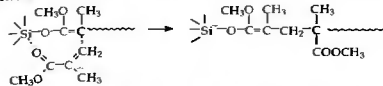
Механізм такої полімеризації полягає в утворенні п'ятикоординатної сполуки кремнію, що показано на прикладі на простішого силікеталу та нуклеофілу  $HF_2^-$ :



Далі з метилметакрилатом утворюється шестикоординатний кремнієвий комплекс, перегрупування якого завершується приєднанням молекули мономера:



Подальший ріст відповідає схемі:



Існування шестикоординатного комплексу активного центру з мономером експериментально не доведено, але теоретичні розрахунки свідчать на його користь. Важливою перевагою ППГ перед аніонною полімеризацією у присутності традиційних ініціаторів (метало-органічних сполук) є відсутність реакцій обмеження росту ланцюгів полярних мономерів навіть при кімнатній температурі. Це дозволяє вирішувати дуже важливу практичну задачу — синтезувати вузькодисперсні полімери полярних мономерів. Навіть при одночасному додаванні всієї кількості мономера у реакційне середовище  $M_w / M_n$  для метилметакрилату становить 1,3. При поступовому додаванні це співвідношення зникає до 1,01. Така особливість ППГ суттєво спростила синтез блоккополімерів різних метилметакрилатів. Так, наприклад, синтезовано потрібні блоккополімери метилметакрилату з бутил-, аліл- або гліцидилметакрилатами.

Існують літературні дані згідно з якими до ППГ, крім метилметакрилатів, здатні також акрилати, метилвінілкетон та акрилонітрил.

2.7. Стереорегулювання при аніонній полімеризації полярних мономерів

Якщо для дієвих стереорегулювання пов'язано з геометричною (E-Z) ізомерією, то для вінільних або вініліденових мономерів стереорегулювання можливо лише за рахунок оптичної ізомерії. При полімеризації таких мономерів у полімерному ланцюзі утворюються асиметричні (хіральні) атоми вуглецю:



Аналіз ступеня регулярності (тактичності) ланцюга робиться з допомогою ЯМР-спектроскопії. Для цього синтезуються відповідні оптично активні тримери з різною послідовністю (R або S) ізомерних

### Підручник для вищої школи

станів хіральних атомів. Як уже згадувалося в ч.1 цього підручника, можливіми є три послідовності: ізотактична (RRR та/або SSS), діотактична (SRSRSR) та нерегулярна гетеротактична (атактична). Схематично відповідні триади позначають так:



ізо гетеро синдио

Як і у випадку дієнів, високий аміст стереорегулярних ланок улярних полімерах можливий лише при використанні літійєвих ініціаторів та неполярних розчинників (табл. 2.7):

Таблиця

Стереорегулювання при аніонній полімеризації полярних мономерів

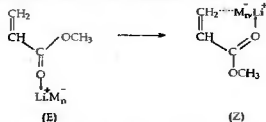
Мономер	Ініціатор	Розчинник	Т°С	Вміст послідовностей, %		
				ізо	гетеро	синдио
метилакрилат	бутиллітій	толуол	-78	98	-	2
метилметакрилат	бутиллітій	толуол	-60	76	13	11
метилметакрилат	бутиллітій	ТГФ	-60	18	32	50
метилметакрилат	біфенілNa	ТГФ	-78	81	11	8
метилметакрилат	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MgBr	толуол	-70	81	13	6
акрилонітрил	бутиллітій	толуол	-78	50	-	50
метакрилонітрил	бутиллітій	толуол	-70	90	-	10

Як видно з таблиці, достатньо ефективне стереорегулювання з утворенням ізотактичних послідовностей ланок досягається для метилакрилату та меншою мірою для метакрилонітрилу. Особливе місце посідає метилметакрилат, стереорегулярність якого збільшується при переході від літію до натрію та магнію. Таку "аномальність" поведінки цього мономера важко пояснити, хоч відомо, наприклад, що при радикальній полімеризації, де стереорегулювання практично не буває, одержується поліметилметакрилат, що містить більше 70% синдіотактичних ланок. Цьому випадку висока стереорегулярність пояснюється стеричними перешкодами двох замісників у  $\alpha$ -вуглецевого атома.

Як і у випадку неполярних мономерів, високий ступінь ізотактичності метилакрилату пояснюється його комплексоутворенням з літійєвим протиіоном, яке передує входженню молекули мономера у

### Полімерна хімія

"живий" ланцюг. Але літій за'язується не з  $\pi$ -електронами подвійного зв'язку, а з більш основними р-електронами карбонільного кисню:



Перехід такого комплексу з (E) до більш стабілізованої (Z)-форми, що передує приєднанню молекули мономера до полімерного ланцюга, може викликати відповідне стереорегулювання з переважним утворенням ізопослідовностей.

### 2.8. Синтези з допомогою "живих" полімерів

"Живі" ланцюги за умов швидкого ініціювання дають можливість синтезувати монодисперсні олігомери та полімери. Сьогодні, наприклад, у промисловому масштабі ведеться випуск полістиролу різних ступенів полімеризації з дисперсністю  $M_w/M_n = 1,01$ , але найбільше значення "живі" полімери мають для синтезу блок-кополімерів.

Існують два основні методи синтезу блок-кополімерів. Блок-кополімер {A}{B} можна одержати, якщо кінцева група гомополімеру А залишається, або робиться активною і здатною ініціювати полімеризацію мономера В. Крім того, два незалежно синтезовані гомополімери А і В можуть бути з'єднані між собою кінцевими функціональними групами біфункціональним зшиваючим агентом.

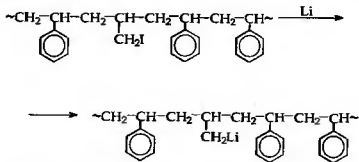
Найбільш зручні для виготовлення блок-кополімерів "живі" полімери. Найпростіший спосіб такого синтезу полягає в тому, що "живий" полімер, зроблений з мономера А, вводять у реактор з мономером В, і з кінця блока А починає рости блок В. Якщо обрив або передачу ланцюга повністю виключено, то одержаний продукт не буде містити домішок гомополімерів. Довжину блоків легко регулювати додаванням у реактор потрібної кількості мономерів А і В.

Якщо використовувати "живий" полімер з двома активними кінцями, можна синтезувати потрібні блок-кополімери типу {A}{B}{A}. "Живий" полімер А не ініціює полімеризацію будь якого мономера В. Наприклад, "живий" полістирол ініціює полімеризацію метилметак-



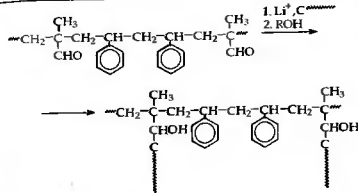


Унікальні можливості відкривають "живі" полімери для синтезу щеплених полімерів. Існують два методи їх одержання. Один із них полягає в тому, що прищеплювальний мономер приєднується до "живих" активних центрів, які містяться в замісниках головного ланцюга полімеру – "стовбура". Такі полімери з "живими" замісниками найчастіше одержують металуванням макромолекул, що містять атоми, які легко замінюються на метал. Найбільше для цього підходять полімери, що містять у ланцюзі атоми йоду, наприклад, кополімер стиролу з йодистим алілом. Регулюючи склад такого кополімеру, можна змінювати густину щеплення.

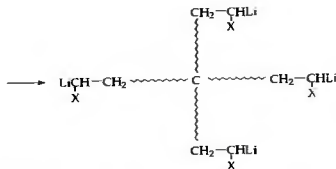
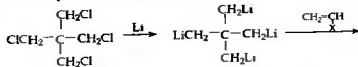


Мономер, доданий до розчину такого кополімеру, утворює бачі живі ланцюги.

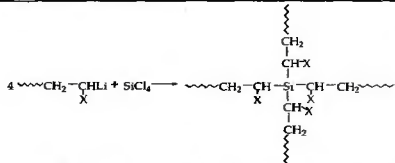
Другий метод одержання щеплених кополімерів полягає у взаємодії "живих" макромолекул з полімерами, що містять групи, здатні реагувати з металоорганічними сполуками. Наприклад, із статистичним кополімером стиролу з метакролеїном реагують "живі" полібутадієніл- та полістириллітій з утворенням, після внасдження у спирт, щеплених кополімерів із вторинними гідроксильними групами в ланцюгах:



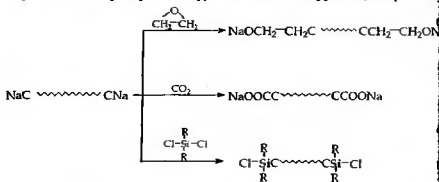
З допомогою "живих" активних центрів синтезуються полімери з різними формами макромолекул. Розгалужені (радіальні) полімери можна одержати, проводячи полімеризацію на багатофункціональних ініціаторах:



або взаємодією галогенпохідних із "живими" ланцюгами, наприклад:



Великі синтетичні можливості відкривають "живі" полімери до одержання реакційноздатних oligомерів. За їх допомогою можна синтезувати oligомери з різними функціональними групами, наприклад:



### 2.9. Аніонна кополімеризація

Вище були розглянуті синтези блок-кополімерів на "живих" активних центрах при поетапному додаванні порцій різних мономерів. У цих умовах не виникає "конкуренції" між різними мономерами при приєднанні до активного центру. Розглянемо бінарну аніонну кополімеризацію, коли до суміші двох мономерів додається ініціатор. Уж на перших сторінках цієї книги згадувалася класична робота Уоллінга та Мейо, присвячена кополімеризації стиролу з метилметакрилатом. При додаванні до суміші цих мономерів аніонного ініціатора (металевої натрії) полімеризувався тільки полярний метилметакрилат, стирол поведив себе як інертний розчинник. Узагалі в більшості випадків до аніонної кополімеризації вступає пара або тільки полярний або неполярний мономерів. Більше того, на відміну від радикальної

кополімеризації склад кополімерів тут можна змінювати, варіюючи полярність середовища і природу протіона (табл. 2.8). У толуолі, наприклад, зменшення активності мономерів відповідає ряду бутадієн > ізопрен > стирол, а в присутності етерних добавок – ряду стирол > бутадієн > ізопрен. Виходячи зі сказаного, можна зробити висновок, що розроблена Мейо та Льюїсом класична кінетична схема радикальної кополімеризації та відповідне рівняння мало підходять до аніонних процесів. Розрахунки констант аніонної кополімеризації неполярних мономерів ускладнюються повільним ростом відповідних ланцюгів. Це призводить до того, що на малих ступенях конверсії досліджується склад oligомерів, а не високомолекулярних полімерів. Це значно зменшує точність виконаних розрахунків.

Таблиця 2.8

Константи аніонної кополімеризації деяких мономерів

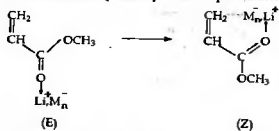
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Ініціатор	Розчинник	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
стирол	бутадієн	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	гексан	0,03	15,0
стирол	бутадієн	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li+ДМБ*	толуол	0,80	1,3
стирол	ізопрен	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li	толуол	0,25	9,5
стирол	ізопрен	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li	ТГФ	9,2	0,1
стирол	ізопрен	Na	бензол	2,8	0,15
метилметакрилат	акрилонітрил	NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3(l)</sub>	0,25	7,9
метилметакрилат	вінілацетат	NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3(l)</sub>	3,2	0,4

\*2,3-диметоксипутан

Як видно з таблиці, достатньо ефективне стереорегулювання з утворенням ізотактичних послідовностей ланок досягається для метилакрилату та меншою мірою для метакрилонітрилу. Особливе місце посідає метилметакрилат, стереорегулярність якого збільшується при переході від літію до натрію та магнію. Таку "аномальність" поведінки цього мономера важко пояснити, хоч відомо, наприклад, що при радикальній полімеризації, де стереорегулювання практично не буває, одержується поліметилметакрилат, що містить більше 70% синдіотактичних ланок. У цьому випадку висока стереорегулярність пояснюється стеричними перешкодами збоку замісників у α-вуглецевого атома.

Як і у випадку неполярних мономерів, високий ступінь ізотактичності метилакрилату пояснюється його комплексоутворенням з літійовим протіоном, яке передусє входження молекули мономера в

“живий” ланцюг. Але літій зв’язується не з  $\pi$ -електронами подвійного зв’язку, а з більш основними  $p$ -електронами карбонільного кисню:



Перехід такого комплексу з (E) до більш стабілізованої (Z)-форми, що передуює приєднанню молекули мономеру до полімерного ланцюга, може викликати відповідне стереорегулювання з переважним утворенням ізопопослідовностей.

### 3. КАТІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ

Активними центрами катіонної полімеризації вінільних мономерів є високореакційні частинки тривалентного вуглецю – карбокатиони, тому перед ознайомленням з матеріалом, безпосередньо присвяченим катіонній полімеризації, коротко зупинимося на хімії цих частинок.

#### 3.1. Властивості карбокатионів

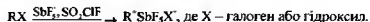
Існують два типи органічних катіонів, що мають позитивний заряд на атомі вуглецю: це тривалентні карбокатиони та формально п’ятивалентні онієві катіони. Позитивно заряджений атом вуглецю у катіонів першого типу ( $R_3C^+$ ) містить на трьох молекулярних орбіталях 6 електронів, тобто знаходиться в  $sp^2$ -гібризованому стані і має плоску будову з кутом між зв’язками  $120^\circ$ . Перпендикулярно до площини молекули карбокатиона знаходиться вакантна  $p$ -орбіталь. Карбокатиони ізоелектронні сполукам бору, де атом останнього знаходиться в центрі правильного трикутника.

Відомі також катіони, що зв’язані з двома атомами одинарним і подвійним зв’язками, наприклад вінілкатіон:  $CH_2=CH^+$ .

Саме карбокатион першого типу і є активними центрами катіонної полімеризації вінільних мономерів, і тому головним чином саме вони будуть розглянуті в цьому розділі.

Онієві катіони вуглецю містять формально п’ятикоординований заряджений атом. Відомо їх небагато. З допомогою мас-спектрів доведено існування метонію  $CH_5^+$ . Вважається, що він утворюється при розчиненні метану в надлишку еквімолярної суперкислотної суміші  $FSO_3H - SbF_5$ . Відомий спеціаліст у галузі хімії карбокатионів професор Клівлендського університету (США) Дж. А. Ола пропонує зображувати метоній з двохелектронним трицентровим зв’язком:

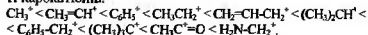




Нижче наведено енергії дисоціації  $E_d$  по зв'язку R-H у кДж/моль:

R	$E_d$	R	$E_d$	R	$E_d$
CH <sub>3</sub>	1310	CH <sub>2</sub> =CH	1200	CH <sub>3</sub> CO	961
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1133	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1179	H <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	911
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	1053	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	1070	HOCH <sub>2</sub>	1053
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	974	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	995	NC-CH <sub>2</sub>	1274

За енергіями дисоціації можна класти ряд збільшення стабільності карбокатионів:



Якщо аніона полімеризація ініціюється основами, то катіонна — катіонна, і з погляду кислотно-основної взаємодії активність мономеру катіонній полімеризації залежить від його основності. Основність (нуклеофільність) вільних мономерів можна оцінити  $\pi$ -електронною густиною на подвійному зв'язку, яка залежить від замісника і характеризується негативним зарядом на  $\beta$ -вуглецевому атомі мономера:  $CH_2=CXR$  (у  $10^{-3}$  заряду електрона):

X.....	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
R.....	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COO
Заряд на $\alpha$ -C-атомі.....	0	+29	+57	+43	+38
Заряд на $\beta$ -C-атомі.....	0	-45	-93	-108	-99

Розраховані негативні заряди збігаються з експериментальним рядом активності мономерів у катіонній полімеризації:

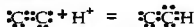


У той же час тільки на основі розрахунків не можна робити висновки про здатність мономеру до якогось виду полімеризації. Виняток, наприклад згідно з розрахунком негативним зарядом має бути активнішим за ізобутилен, але на практиці виявляється, що він взагалі нездатний до катіонної полімеризації. Усе це пов'язано з тим, що цей мономер, крім подвійного зв'язку, містить ще один центр основності — карбонільний кисень, заряд якого становить аж -336! При взаємодії з ініціаторами-кислотами карбонільна група утворює міцні комплекси, які не здатні викликати полімеризацію.

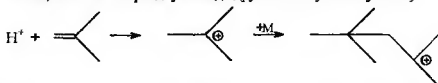
### 3.2. Шлях становлення сучасних уявлень про катіонну полімеризацію

Початок науки про катіонну полімеризацію пов'язують із коротенькою публікацією хіміка-органіка Ф.Уйтмора, яка з'явилася в 1934 р. У цій статті, присвяченій взаємодії сильних кислот з олефінами, Уйтмор сформулював фактично сучасну концепцію механізму катіонної полімеризації цих мономерів. Через 65 років лише небагато можна додати до сформульованих ним концепцій.

Уйтмор розглядав ініціювання як результат приєднання протона до подвійного зв'язку олефіну:



з одночасним утворенням атома вуглецю, що має тільки 6 електронів. Сьогодні ми називаємо такий вуглець "зростаючим карбокатионом". Якщо перекласти положення, висунуті Уйтмором, сучасною науковою мовою, вони будуть виглядати приблизно так: "Карбокатион, що утворився за наведеною вище схемою, здатний брати участь в одній з таких реакцій: 1) обрив ланцюга при взаємодії з протіоном, 2) передача ланцюга за переносом протона й одночасним утворенням олефіну і 3) ріст ланцюга через приєднання нової молекули мономеру. Механізм реакції можна продемонструвати на прикладі ізобутилену. Протонування ізобутилену приводить до утворення *трет*-бутильного катіона, який потім приєднується до другої молекули ізобутилену



Макрокарбокатион відщеплює протон з утворенням однієї з двох молекул олефіну:



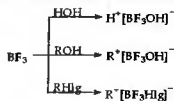
Протон здатний знову приєднатися до існуючих у системі молекул олефінів та реініціювати цикл перетворень шляхом передачі ланцюга. Таким чином, будь-яка сполука, що здатна генерувати протони, буде каталізувати процес.

До сказаного (у напому перекладі) Утгмором важко щось додати крім того, що слово "полімеризація" в тому сенсі, що вживав його автор, сьогодні означало б "димеризація". Значно пізніше інші дослідники зрозуміли, що для одержання високомолекулярних полімерів необхідно "заморозити" реакцію передачі ланцюга низькими температурами і як ініціатори використовувати кислоти Льюїса.

Довгий час серед фахівців у галузі катіонної полімеризації точилися гарячі дискусії щодо ініціювання кислотами Льюїса. Якщо присутити, що тільки сама така кислота ініціює полімеризацію, то взаємодія з мономером могла б призвести до утворення цвіттер-йонів (біполярного йона), наприклад:

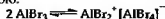


Численні дослідження, однак, довели, що так реакція не йде, і полімеризація відбувається лише в присутності спеціальних добавок — *співкаталізаторів*. Співкаталізаторами можуть бути вода, спирти та галогеналкіли, які утворюють із кислотами Льюїса комплекси йонного типу, наприклад:



Невдале слово "співкаталізатори" залишилося в полімерній термінології, хоч "каталізатори полімеризації" давно вже називають ініціаторами. Усе частіше в науковій літературі використовується термін *співініціатори*, і далі ми теж будемо користуватися саме ним.

Деякий час багато сумнівів викликав факт полімеризації олефінів у присутності броміду або йодиду алюмінію. На великий подив дослідників ці ініціатори не вимагали присутності співініціаторів. Причиною цього явища виявилася здатність броміду (йодиду) алюмінію йонізуватися за схемою:



про що свідчило також рівняння швидкості полімеризації:

$$v_2 = k[M][\text{AlBr}_2]^2,$$

де  $k$  — ефективна константа процесу.

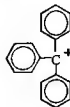
3.3. Ініціювання і ріст ланцюга при катіонній полімеризації винільних мономерів

Згідно з дослідженнями, наведеними в попередньому розділі, ініціювати катіонну полімеризацію можуть винятково сполуки, що здатні до йонізації на катіон та аніон. Нижче наведено ряди зі зменшеною активності ініціаторів різних типів.

Протонні кислоти.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Кислоти Льюїса.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

Карбокатионні солі.  $\text{R}^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{R}^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$ , де R:



або

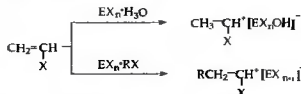


Трифенілметилний катіон

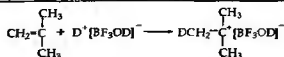
Тропілій

Ініціювати катіонну полімеризацію може також  $\text{I}_2$ .

Повертаючись до проблем співініціювання кислот Льюїса (загальна формула  $\text{EX}_n$ ), слід мати на увазі, що експериментального доказу існування йонних форм комплексів  $\text{H}^+[\text{EX}_n\text{OH}]^-$  та  $\text{R}^+[\text{EX}_n\text{OR}]^-$  немає, і хіміки-неорганіки їх зображують як  $\text{EX}_n\cdot\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{EX}_n\cdot\text{RX}$  відповідно. У зв'язку з цим доцільно припустити, що така йонізація комплексів виникає тільки в присутності винільного мономеру:



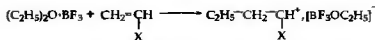
Експериментальним доказом такого механізму ініціювання було дослідження полімеризації ізобутилену в присутності комплексу  $\text{BF}_3\cdot\text{D}_2\text{O}$ . Як показав аналіз, макромолекули поліізобутилену містили кінцевий атом дейтерію, що можливо лише при запропонованій вище схемі ініціювання:



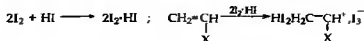
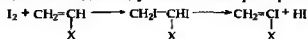
Деякі комплекси кислот Льюїса з основами Льюїса настільки стабільні, що є продажними реактивами. Таким комплексом, наприклад, є етерат трифтористого бору:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Ця внутрішня солі має таку будову:



Сполука ця (рідина з  $T_{\text{зам.}} = 147^\circ\text{C}$ ) зручна в дозуванні й є дуже потужним ініціатором катіонної полімеризації:



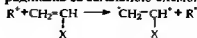
При ініціюванні йодом відбуваються такі перетворення:



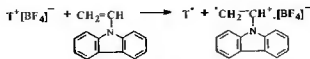
Таким чином, відщеплений у ході перетворення HI стає спільним ініціатором слабкої кислоти Льюїса  $\text{I}_2$  і утворений комплекс у присутності мономера здатний іонізуватися за схемою:  $2\text{I}_2\text{HI} \rightleftharpoons \text{HI}_2^+ + \text{I}_3^-$ .

Стехиометрія комплексів кислота Льюїса – основа може бути різною для різних пар відомо комплекси різного складу, наприклад:  $\text{BF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1; 2$ ),  $\text{BF}_3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ( $n = 1; 2$ ),  $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $n = 1; 2; 4; 0,5$ ),  $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1; 2$ ). Склад комплексу сильно впливає на його ініціюючу активність та молекулярну масу утвореного полімеру. Слід пам'ятати, що не зв'язані в комплекси протонні основи Льюїса (вода, спирти) є агентами обриву в катіонній полімеризації.

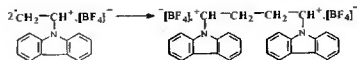
Ініціювання з одноелектронним переносом, яке дуже поширене в аніонній полімеризації, у катіонній зустрічається рідко. Процес іде через утворення катіон-радикалів за загальною схемою:



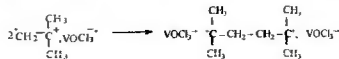
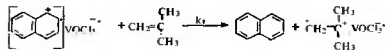
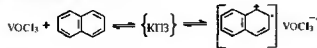
Катіон  $\text{R}^+$  тут виступає як окиснювач, і цей процес можливий тільки тоді, коли відповідний йому радикал  $\text{R}$  достатньо стабільний. Такі радикали не здатні ініціювати радикальну полімеризацію. Так, солі наведеного вище катіона тропілію ( $\text{T}^+$ ) миттєво взаємодіють з вінілкарбазолом:



Рекомбінація утворених радикалів приводить до таких продуктів:



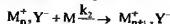
Ініціювання з одноелектронним переносом можливо також під впливом (як і в аніонній полімеризації) донорно-акцепторних комплексів, або комплексів із переносом заряду (КПЗ). Японськими дослідниками описано полімеризацію ізобутілену під впливом комплексу  $\text{VOCl}_3$ -нафталіні. Сам  $\text{VOCl}_3$  не є ініціатором. Запропоновано таку схему процесу:



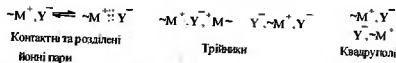
При співвідношенні [нафталін]/[VOCl<sub>3</sub>] = 0,5 у гептані при -78°C протягом 40 год. одержано полімер з  $\bar{M}_n = 67000$ . Привертає до себе увагу великий час полімеризації, що не характерно для катіонних систем.

Швидкість ініціювання залежить від типу ініціатора. Найшвидший процес протонування подвійного зв'язку мономеру. Наприклад, константа швидкості взаємодії етилену з HOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (дихлоретан +30°C) становить ~40 моль<sup>-1</sup>л·с<sup>-1</sup>, у той час як k<sub>i</sub> при полімеризації ізобутилену в присутності SnCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (хлористий етил, -78°C) становить лише 4·10<sup>-6</sup>.

Реакція росту в катіонній полімеризації

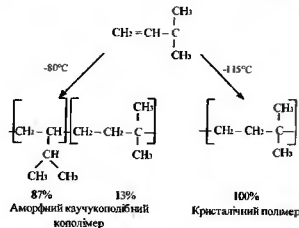


проходить зі значно більшою швидкістю, ніж інші реакції, до яких здатні катіонні активні центри. На відміну від аніонної полімеризації, де активні центри моделюються низькомолекулярними добре відомими металогалогенідами, для катіонних активних центрів таких аналогів практично немає. Це пояснюється високою реакційноздатністю сполуку, що містить карбокатион, а звідси й винятково малим часом їх існування. Катіонні активні центри можуть існувати як у вигляді вільних іонів, так і у вигляді різних йонних агрегатів:

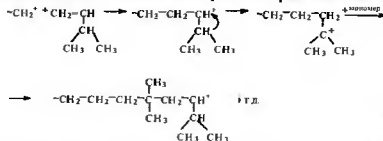


На жаль, на відміну від аніонних активних центрів такі утворення для карбокатионів експериментально не визначені.

Реакція росту в катіонній полімеризації іноді супроводжується ізомеризацією. Як показали дослідження видатного спеціаліста в галузі катіонної полімеризації Дж. Кеннеді (США), деякі олефіни здатні утворювати під час росту ланцюга ланки ізомерної будови, кількість яких залежить від умов полімеризації. Так, при полімеризації 3-метилбутену-1 неможливо одержати полімер, який містить з'являючись "нормальні" ланки, що відповідають будові вихідного полімеру, тобто будови 1,2, а тільки кополімер, що містить ланки 1,2 поруч з ізомерними ланками 1,3, або гомополімер тільки з ланками 1,3:

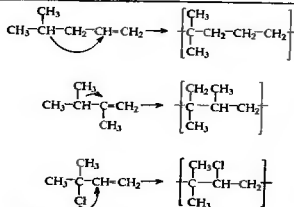


З наведеної вище схеми видно, що в даному випадку лише зміна температури може повністю змінити і структуру, і властивості одержаного продукту. Ланцюгу з ланками 1,3 не відповідає жодна структура вільного мономеру, і тому Кеннеді назвав його полімером "мономеру-привиду". Механізм ізомеризації запропоновано такий:



Ізомеризація пов'язана з перетворенням менш стабільного вторинного карбокатиона в третинний за рахунок переміщення гідродного йона (H<sup>+</sup>) від вуглецевого атома 3 до вуглецевого атома 2 (так званий "гідродний зсув"). Ланки "мономерів-привидів" з'являються і при полімеризації інших ненасичених сполук, що мають розгалужену будову, до того ж "зсуватися" може навіть хлор-аніон:





Велика швидкість катіонної полімеризації навіть при температурах нижче  $-100^\circ\text{C}$  та численні побічні реакції не дають можливість встановити абсолютні константи росту на йонних парах та вільних йонах, як це було зроблено Шварцем для аніонних систем. Важкою проблемою також при дослідженні катіонної полімеризації є визначення концентрації активних центрів  $[M_n^+]$ , без якої важко врахувати навіть сумарну константу росту  $k_2$ :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_2 [M_n^+] t$$

Концентрація активних центрів при катіонній полімеризації вільних мономерів мала ( $\sim 10^6$  моль/л). Для вінілароматичних мономерів визначення цієї концентрації зручно робити з даними електронних спектрів завдяки тому, що відповідні карбокатиони мають максимуми поглинання в межах 340–440 нм. Наприклад, карбокатион, що виникає при полімеризації стиролу, має  $\lambda_{\text{max}} = 340$  нм при коефіцієнті екстинкції  $\epsilon = 10^4$  моль $^{-1}$ л $\cdot$ см $^{-1}$ . Відповідні активні центри олефінів такого специфічного поглинання не мають, і для визначення їх концентрації електронна спектроскопія непридатна.

Абсолютні константи швидкості катіонної полімеризації можна одержати при радіаційному ініціюванні (див. ч. I підручника "Радикальна полімеризація"), де ініціюючими частинками є катіон-радикали.

У табл. 3.1 наведено константи росту при катіонній полімеризації деяких мономерів:

Таблиця 3.1

Сумарні  $k_2$  та абсолютні  $k_2^+$  (на вільних йонах) константи швидкості катіонної полімеризації вільних мономерів (моль $^{-1}$ л $\cdot$ с $^{-1}$ ).

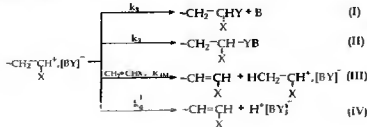
Мономер	Протіон	Розчинник	Температура $^\circ\text{C}$	$k_2$	$k_2^+$
Ізобутилен	$\text{SbBF}_6^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	$7,5 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$
Стирол	$\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	20	$1,2 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^7$
p-метоксистиро́л	$\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	30	$1 \cdot 10^5$	—
$\alpha$ -метилстиро́л	$\text{BF}_4\text{OR}$	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	20	$2,7 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^7$
Ізобутиленвініловий етер	$\text{SbCl}_6^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$

\*Константи на вільних йонах, одержані при радіаційній полімеризації.

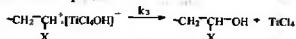
Наведені в табл. 3.1 константи свідчать про значно більшу швидкість полімеризації неполярних мономерів на вільних катіонах порівняно з аніонами.

#### 3.4. Реакції обмеження росту ланцюга в катіонній полімеризації вільних мономерів

Реакції обмеження росту ланцюгів відіграють значно більшу роль у катіонній полімеризації, ніж в аніонній. "Живі" ланцюги з ланок вільних мономерів при катіонних активних центрах були одержані Кеннеді лише у 80-х рр. і становлять скоріше виняток, ніж правило. Як уже було зазначено, на відміну від аніонних активних центрів катіонні практично не мають аналогії серед низькомолекулярних сполук. Численні випадки збереження активності катіонних полімеризаційних систем після вичерпання мономера пов'язані з тим, що найбільш інтенсивні реакції обмеження росту ланцюгів не є реакціями кінетичного обриву. Схематично основні реакції такого типу наведено нижче:



Кінетичному обриву відповідають лише реакція I – захват фрагмента протиіона та реакція II – захват протиіона. Прикладом реакції може служити такий процес:



Повний захват протиіона з переходом йонного зв'язку у ковалентний (реакція II) можливий лише при ініціюванні протонними кислотами та йодом і буде розглянуто нижче.

Найпоширеніші при катіонній полімеризації неполярних мономерів – реакції III (передача ланцюга на мономер) та IV (передача протона на ініціатор). Усі наведені реакції зменшують молекулярну масу полімерів, і для ступеня полімеризації виникає така залежність:

$$\bar{P}_n = \frac{k_2[M_n^+][M]}{k_1[M_n^+] + k_{tm}[M_n^+] + k_i[M_n^+]} = \frac{k_2[M]}{k_1 + k_{tm}[M] + k_i}, \text{ або}$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_1 + k_i}{k_2} + C_m$$

У катіонній полімеризації неполярних мономерів найбільша увага приділяється ізобутилену. Більшість наведених вище закономірностей полімеризації на карбокатионних активних центрах одержано саме при дослідженні цього мономера. На ізобутилені одержано й перші “живі” полімери катіонного типу. Протягом 80-90-х рр. опубліковано велику серію робіт, виконаних під керівництвом відомого американського спеціаліста в галузі катіонної полімеризації професора Дж. Кеннеді. У цих публікаціях запропоновано нові ініціюючі системи на основі кумільних етерів та естерів у комбінації з кислотами Льюїса. Для полімеризації ізобутилену з цими ініціаторами спостерігаються типові для “живих” полімерів особливості, а саме: співвідношення  $\bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1,1$  поряд зі збереженням лінійної залежності  $\bar{M}_n$  від ступеня конверсії сягає майже 100% (рис. 3.1):

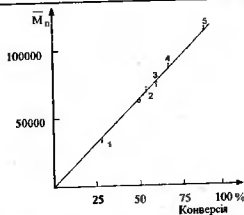
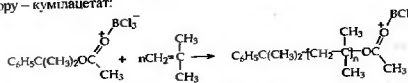
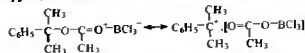


Рис. 3.1. Полімеризація ізобутилену в присутності системи диметоксид-*n*-дікуміл- $\text{TiCl}_4$  у суміші  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_{14}$  при  $-80^\circ\text{C}$ . Значення  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ : 1 – 1,11, 2 – 1,10, 3 – 1,17, 4 – 1,09, 5 – 1,09.

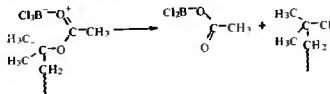
Механізм безобривної катіонної полімеризації зручно розглянути на одній з перших розроблених Кеннеді ініціюючої системи хлорид бору – кумілацетат:



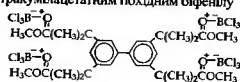
У цьому процесі мономер приєднується між атомами кисню та вуглецю до естерної групи, що можна пояснити резонансом таких структур:



При підвищенні температури має місце дезактивація “живих” ланцюгів з утворенням макромолекул, що містять кінцевий атом хлору:



Катіонні "живі" активні центри відкривають великі синтетичні можливості. З допомогою багатифункціональних кумільних ініціаторів можна синтезувати блок- та радіальні кополімери. Наприклад, комбінація кислоти Льюїса з тетракумілацетатним похідним біфенілу



дає можливість синтезувати чотирьохпроменевий радіальний поліізобутилену.

Важливі практичні результати одержано при полімеризації хлорстиролу під дією моно-, ді-, три- та тетрафункціональних живих ланцюгів поліізобутилену. Таким чином синтезовано лінійні та радіальні блок-кополімери.

Вони за властивостями схожі на описані вище блок-кополімери стиरोлу з бутадієном, одержані аніонною полімеризацією, і мають характерні для еластопластів послідовності каучукоподібних та окислювальних блоків. Їх перевага – підвищена стабільність до кисню повітря та менша горючість за рахунок атомів хлору.

Зупинимось на катіонній полімеризації ще одного неполярного мономеру – стиролу. Цей мономер завжди використовується при вивченні різних механізмів полімеризації. Полістирол, одержаний катіонною полімеризацією, не має ніякого практичного значення, найчастіше це низькомолекулярні полімери з  $M_n \sim 10^4$ . У той же час дослідження полімеризації стиролу дозволило зрозуміти велику кількість процесів, що проходять під впливом карбокатионів.

У розглянутих вище розділах, присвячених аніонній полімеризації неполярних мономерів, велику роль відіграє полярність розчинника. Цей ефект при катіонній полімеризації проявляється значно складніше, більшою відомістю про нього одержано саме на прикладі стиролу. Порядок ( $m$ ) за цим мономером в сумарній швидкості полімеризації ( $v = k_1[I]M^m$ , де  $k$  – сумарна (ефективна) константа полімеризації) під дією  $H[SnCl_4OH]$  змінюється залежно від полярності розчинника:

Розчинник.....	$CCl_4$	$C_2H_5C-CHCl_2$	Нітробензол
$m$ .....	3	2	1

У неполярному  $CCl_4$  ініціатор сольватується двома молекулами сти-ролу, і швидкість ініціювання має другий порядок за мономером:  $v_i = k_1[I][M]^2$  (сумарний порядок з ініціювання і росту 3). Більш полярний тетрахлоретан зменшує порядок за стиरोлом до 2, а в силь-но полярному нітробензолі мономер уже не здатний сольвувати ініціатор, ініціювання не залежить від концентрації мономеру ( $v_i = k_1[I]$ ), і порядок 1 у сумарній швидкості процесу пов'язаний лише з реакцією росту.

Поларність розчинника і природа ініціатора сильно впливають на ефек-тивну енергію активації катіонної полімеризації стиролу ( $E_{эф} = E_1 + E_2 - E_3$ ):

Таблиця 3.2

Енергії активації катіонної полімеризації стиролу

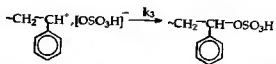
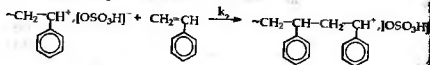
Ініціатор	Розчинник	$E_{эф}$ , кДж/моль
$TiCl_4 + H_2O$	тетрахлоретан	-35,7
$TiCl_4 + Cl_3CCOOH$	толуол	-6,2
$Cl_3COOH$	бромбензол	12,5
$SnCl_4 + H_2O$	бензол	22,9
$Cl_3CCOOH$	тетрахлоретан	33,3
$Cl_3CCOOH$	нітробензол	58,2

Від'ємна енергія активації свідчить про збільшення швидкості при зменшенні температури. Такі випадки нерідкі в йонній полімеризації й пов'язані з тим, що зі зменшенням температури зменшується частка реакції обмеження росту ланцюга і збільшується діелектрична про-никність середовища, і цей сумарний вплив на ефективну константу реакції перевищує ареніусівський вплив температури.

На відміну від аніонних процесів при катіонній полімеризації непо-лярних мономерів стереорегулювання проявляється значно слабше, причому домінують синдіотактичні структури для мономерів з просторо-во екранованим подвійним зв'язком. Наприклад,  $\alpha$ -метилстирол під впливом  $TiCl_4$  у хлористому метилени при  $-78^\circ C$  дає полімер, що містить 92% синдіо-ланок. У той час стирол за будь-яких умов катіонної полімеризації дає тільки атактичні (гетеротактичні) полімери.

Найбільш цікавою є полімеризація стиролу в присутності протонних кислот:  $H_2SO_4$  та  $HClO_4$ . У першому випадку проходить полімеризація з кінетичним обривом – захватом протіона (реакція II). У присутності хлорної кислоти процес безобривний.

При дії на стирол сірчаної кислоти ініціювання миттєве, але ланцюга швидко припиняється за рахунок ізомеризації йонної пар неактивний естер:



Графічно ця кінетична залежність виглядає так (рис. 3.2):

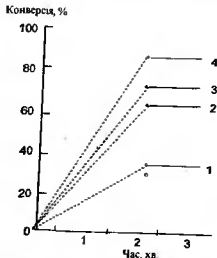


Рис. 3.2. Залежність "конверсія-час" для полімеризації стиролу в присутності сірчаної кислоти при 25°C у диохлоретані.  $[M]=1,74$  моль/л. При концентраціях ініціатора  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot 10^3 = 0,41$  (1); 0,82 (2); 1,23 (3) та 1,64 моль/л (4).

Граничний ступінь конверсії мономеру  $x_{cr}$  в такому процесі (при швидкому ініціюванні) можна знайти інтегруванням системи диференціальних рівнянь швидкостей росту  $v_2$  та обриву  $v_3$ :

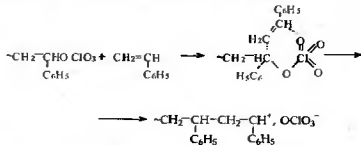
$$v_2 = -\frac{d[M]}{dt} = k_2[M][M_n^+]; \quad v_3 = -\frac{d[M_n^+]}{dt} = k_3[M_n^+],$$

приймавши  $[M_n^+] = f[I]_0$ , одержимо:

$$-\ln(1-x_{cr}) = \frac{k_2}{k_3} f[I]_0, \quad \text{де } x_{cr} = 1 - \frac{[M]_{cr}}{[M]_0}. \quad \text{Гранична концентрація мо-$$

$$\text{номеру } [M]_{cr} = [M]_0 \exp\left(-\frac{k_2}{k_3} f[I]_0\right).$$

Інший процес спостерігається при ініціюванні полімеризації стиролу хлорною кислотою. Саме для цієї системи вперше був відкритий особливий механізм полімеризації, яка була названа псевдокатіонною. Пітер Г. Плеш (автор першої монографії з катіонної полімеризації, виданої в 1954 р.) у 1964 р. сформулював концепцію утворення макромолекул у деяких катіонних системах проходить на активних центрах, які не є а ні йонними параметрами, а ні вільними йонами. Основою такого висновку стало незбіжність між даними УФ-спектроскопії та електропровідності, з одного боку, і кінетичними даними – з іншого. Так смуга поглинання 424 нм, що відповідає катіонним активним центрам стиролу, виникає тільки після закінчення полімеризації. При додаванні нової порції стиролу вона знов зникає і з'являється лише після повного вичерпання мономеру. Паралельно змінюється й електропровідність  $\chi$ , яка досягає максимуму після закінчення полімеризації й падає при додаванні нової порції мономеру (рис.3.3). Плеш запропонував таку схему процесу:



У запропонованій схемі ріст ланцюга відбувається через стадію утворення перхлоратів стабільних лише при надлишку мономеру. При вичерпанні мономеру перхлоратний естер перетворюється на йонну пару, що анкилає появу електропровідності й поглинання світла при  $\lambda=424$  нм.

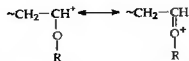


вінілових етерів потім описували багато інших хіміків, причому реакції йшли з великим тепловиділенням упродовж кількох десятків хвилин у присутності невеликих кількостей не тільки йоду, але й більшості протонних апротонних кислот. Такі балзами й воски виявилися олігомерами, молекулярна маса яких не перевищувала 10000.

Природні балзами – розчини природних смол в ефірних маслах накопичуються в рослинах і добуваються підсочуванням кори в період вегетації. У наших лісах усім добре знайома живиця, що виділяється з надрізів сошкової кори, швидко висихає на повітрі за рахунок випарювання терпенів та окиснення. Особливе значення мають невисихаючі балзами, наприклад перуанський, що добувається з дерев міроксилон у Південній Америці, і цілющі властивості якого були відомі ще стародавнім індіям. Вони використовували його як протидію від укусів гадюк. Перуанський балзам і сьогодні використовують у медицині при опіках, внутрішніх і зовнішніх запаленнях, балзамуванні тощо. Особливе значення цілющіх балзамів мали до появи антибіотиків, які з'явилися в СРСР лише після Вітчизняної війни. Екзотичні невисихаючі балзами були дорогими й малодоступними ліками, тому зовнішня подібність до них синтетичних балзамів – олігомерів вінілових етерів – зацікавила двох братів, наших земляків, що народилися на Кировоградщині. Один із них, чл.-кор. АН СРСР Михайло Федорович Шостаковський (1905–1983), у кінці 30-х рр. очолював лабораторію вінілових етерів в Інституті органічної хімії АН СРСР, де досліджував методи синтезу та властивості балзамів на основі бутилвінілового етеру. Другий – київський лікар-терапевт Захарій Федорович Шостаковський (дату народження і смерті автору встановити не вдалося). Перед самою війною Захарій Федорович заїхав до брата в Москву і взяв у нього для медичних досліджень декілька кілограмів бутилвінілового балзаму. Під час оборони Києва сотні наших солдатів і офіцерів гинули в госпіталях від опіків, і якщо в мирні часи випробування нових ліків тривають роками, то в цих умовах лікар Шостаковський вже протягом місяця встановив цілющі властивості синтетичного балзаму, про що встиг повідомити брата, який власними силами, у складніших умовах військового часу налагодив його виробництво. Виявилось, що цей олігомер не гірше, ніж перуанський балзам, ефективно затримує ріст стрептококів та стафілококів – мікробів, що викликають гнійні запалення. Так з'явився препарат *вініліт*, або *балзам Шостаковського*, що врятував під час

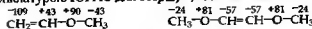
війни десятки тисяч наших поранених і який і сьогодні не втратив свого значення, незважаючи на величезну кількість ліків нових поколінь, що з'явилися в кінці ХХ ст.

Згідно з наведеними на с.59 негативними зарядами на β-атомах вінілові етери загальної формули  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OR})$  є найбільш реакційно-здатними вінільними мономерами в катіонній полімеризації. Це, насамперед, пов'язано з високою резонансною стабільністю активних центрів цих мономерів:

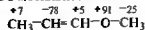


Активність вінілових етерів залежить також від замісника R і відповідає ряду карбкатионів, наведеному на с.58:  
 $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 < \text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 < \text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3$ .

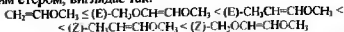
Ще більшу активність мають вініліденові діетери формули  $\text{ROCH}=\text{CHOR}$ . Цей факт можна пояснити збільшенням сумарної нуклеофільності подвійних зв'язків таких мономерів при введенні другого донорного замісника, яка перекирає відомий для α, β-заміщених мономерів стеричний ефект, який іноді взагалі унеможливило полімеризацію. Це ілюструє розподіл π-електронної густини в метилвінілому етері та (згідно з номенклатурою IUPAC для етерів) 2,5-діоксогексені-3:



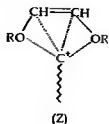
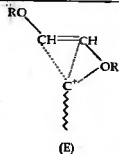
Цікаво, що згідно з розрахунками в α,β-заміщеному метилпропіловому етері (2-оксопентені-3) нуклеофільність подвійного зв'язку зменшується порівняно з метилвініловим



але активність цього мономера більша. Це ще раз підкреслює, що до теоретичних розрахунків квантової хімії слід відноситись вельми критично. Ряд активностей, визначений при кополімеризації з бутилвініловим етером, виглядає так:

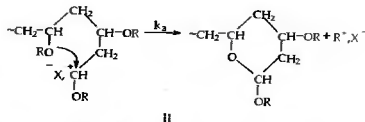
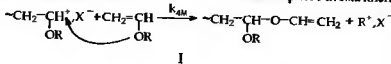


Як видно з наведеного ряду, (Z)-ізомери активніші, ніж (E). Це можна пояснити тільки для вініліденових діетерів, (Z)-ізомери яких краще сольватують активний центр і, таким чином, більше його стабілізують:



Значно важче пояснити підвищену активність мономерів форму  $RCH=CHOR$ . Вважають, що в таких структурах велику роль відіграє динамічний ефект, а саме здатність до поляризації при наближенні активного центру, яка більша, ніж у  $\beta$ -незамідених вінілових етерів.

Дослідження, що велися протягом 30-40-х рр. у Німеччині та США виявили можливість одержання не тільки олігомерних балізмів, але високополімерів вінілових етерів. Останні утворюються при проведенні полімеризації при низьких температурах у неполярних розчинниках. Цих умовах значно зменшується роль реакцій передачі ланцюга на мономер (I) та мономолекулярного обриву з виділенням активного катіонного агента (II), пов'язаних з підвищеною основністю етерного атома кисню:



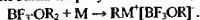
Відносна роль реакцій I та II залежить від будови мономеру та температури, як це видно з наведеної нижче табл. 3.3:

Відносні константи обмеження росту ланцюга при полімеризації в системах  $CH_2=CHOR - BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

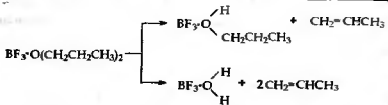
R	Розчинник	Температура, °C	$C_M \cdot 10^3$	$(k_1/k_2) \cdot 10^3$
CH <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	-20	2,3	1,4
	CHCl <sub>3</sub>	-50	0,6	1,2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	гексан	-50	0,2	0,1
	CHCl <sub>3</sub>	-50	0,6	0,5
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	гексан	-50	1,2	0
	гексан	-78	0,2	0

Реакції I і II специфічні саме для вінілових етерів: в них відбивається конкуренція у взаємодії з катіоном пари  $\pi$ -електронів подвійного зв'язку та неподіленої пари р-електронів атома кисню. Перша взаємодія веде до росту ланцюга, друга (реакції I і II) до його обриву. Енергія активації росту значно менша, ніж у випадку обриву й передачі, тому швидкості цих останніх реакцій різко зменшуються ("виморожуються") при низьких температурах.

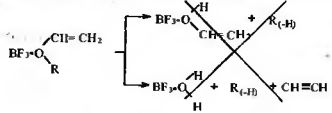
Як уже неодноразово згадувалося, популярними ініціаторами катіонної полімеризації є етерати трифтористого бору -  $BF_3 \cdot OR_2$ . Ініціювання такими ініціаторами не вимагає присутності співініціаторів:



Виходячи з цього, цілком природно припустити, що так само поведуть себе етерати вінілових етерів, тобто полімеризація цих мономерів буде проходити при додаванні трифтористого бору під впливом утвореного  $BF_3 \cdot O(R)CH=CH_2$  без співініціатора. Довгий час це вважалося аксіомою, поки групою американських хіміків не було доведено на прикладі системи бутілвінілового етер- $BF_3$ -гексан, що полімеризація цієї системи не проходить без співініціатора, наприклад води. Цей факт свідчить про принципову різницю в поведінці етератів насичених і ненасичених етерів. Можливо це пов'язано з розщепленням насичених етерів кислотами Льюїса, яке під впливом  $BF_3$  проходить навіть при  $-80^\circ C$ . На прикладі дипропілового етеру це виглядає так:



(Утворений пропілен при цьому полімеризується на відміну етилену, який виділяється при розщепленні  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ). Можливі ініціаторами полімеризації є саме ці протоновані продукти, і навіть вище загальноприйнята схема ініціювання етератами несправильна. Якщо це так, то неможливість полімеризації вінілових етерів впливом кислот Льюїса пояснюється неможливістю наведеного розщеплення їх етератів (таких комплексів вінілового спирту немає, а утворення ацетилену в цих умовах енергетично неможливе).

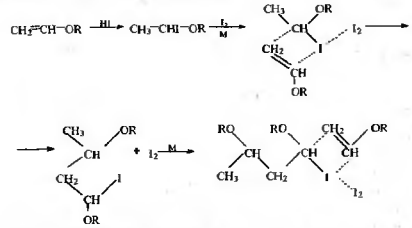


де  $R_{(n)}$  – відповідний олефін

На користь такого припущення свідчать експерименти, проведені з міченим ініціатором  $BF_3 \cdot O(^{13}C_2H_5)_2$ . Вміст  $^{13}C$  у полімері, одержаного з цим ініціатором при  $-70^\circ C$ , становив усього 0,7% від теоретичної кількості, яка відповідає його концентрації. З іншого боку, ці самі 0,7% є поки що єдиним експериментальним доказом загальноприйнятої схеми. Вважається, що така мала кількість кінцевих груп ініціатора є результатом того, що 99% макромолекул утворюються за рахунок реакції передачі ланцюга.

Незважаючи на велику схильність вінілових етерів до різних реакцій обриву і передачі ланцюга, для цих мономерів виявлено умови, в яких існують "живі" активні центри. Як показали роботи, виконані групою японських хіміків під керівництвом Т.Хігасімури, такі центри виникають при полімеризації вінілалкілових етерів у присутності системи  $HI$  у неполярних розчинниках при низьких температурах. У цих умовах

спостерігається лінійне зростання молекулярної маси з конверсією та вузький ММР в утворених полімерах ( $M_w/M_n \sim 1$ ). Для з'ясування механізму полімеризації була визначена активність продуктів приєднання системи  $HI-I_2$  до вінілізобутилового етеру. Виявилось, що аддукт  $CH_2=CHI-OR$  (I) ( $R$  – ізобутил) так само як і  $HI$ , не здатні ініціювати полімеризацію. Аддукт  $CH_2I-CHI-OR$  (II), що утворюється при взаємодії мономеру з  $I_2$ , викликає полімеризацію, але "живі" активні центри виникають лише при додаванні  $I_2$  до суміші мономеру з  $HI$  або з аддуктом I. Дослідники встановили присутність кінцевих груп  $CHI$  у зростаючих ланцюгах і запропонували таку схему процесу:



Відміна цього процесу від полімеризації, що проходить у присутності лише одного  $I_2$ , полягає в тому, що тут кожний акт росту приводить до утворення кінцевого ковалентного зв'язку  $C-I$ , який далі активується вільним йодом.

"Живі" ланцюги, що утворюються в описаних вище процесах, були успішно використані для синтезу блок-кополімерів. Наприклад, у вуглеводневому середовищі при  $-15^\circ C$  одержано блок-кополімери вінілгексадецилового етеру (ВГДЕ) з вінілметиловим (ВМЕ) та вінілетиловим (ВЕЕ) етерами будови {ВМЕ} {ВГДЕ} {ВМЕ} та {ВГДЕ} {ВЕЕ} {ВГДЕ}. Доведено повну відсутність у системах відповідних гомополімерів, що свідчить про 100%-ну ефективність ініціювання на всіх стадіях кополімеризації та відсутність побічних реакцій обмеження росту ланцюга.

Слід відмітити, що "живі" властивості ланцюгів полівінілових етерів – лінійне зростання молекулярної маси з конверсією – спостерігаються ли-



ше при відносно невисоких ступенях полімеризації ( $P_n \sim 100$ ). Тобто проблема на мономер усе ж можлива, хоч і з досить невеликим значенням константи  $S_M$ .

### 3.6. Стереорегулярні полівінілові етери

Аморфні високомолекулярні розчинні полімери вінілових етерів стали відомі ще на початку 30-х рр., коли в Німеччині почали випускати каучук під назвою "Оппанол С". Процес полімеризації був розроблений М.Отто і полягав у додаванні 0,01% розчину  $BF_3$  у рідкий пропан до розчину ізобутилвінілового етеру в тому ж розчинні при  $-60^\circ C$ . Процес проходив миттєво ("flash polymerisation"). Можливість одержання кристалічних полімерів вінілових етерів була встановлена 1947 р. К.Шильдкнехтом у США. Він показав, що залежність від способу додавання ініціатора й температури можна одержати розчинний аморфний і нерозчинний кристалічний полівінілбутиловий етер. Останній одержується при температурі вище  $-75^\circ C$  при поступовому додаванні до розчину мономеру в пропані декількох крапель  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ . Таким чином, незначна зміна умов полімеризації дозволяла одержати з одного і того ж мономеру еластичний каучук жорсткий термопласт. Шильдкнехт розумів, що кристалічність і аморфність одержаних полімерів поєднана з регулярністю їх будови саме з оптичною ізомерією, але, зайнятий суто прикладними проблемами, продовжувати дослідження не став. Через 7 років професор Міланського політехнічного інституту Джуліо Натта (1903–1979) стикнувшись з подібним явищем при полімеризації пропілену, ретельно розбереться в мікроструктурі елементарних ланок, запропонує терміни "стереорегулярність" і "тактичність" і одержить за це (разом із К.Циглером) у 1963 р. Нобелівську премію. Про роботи Шильдкнехта після цього вже практично не будуть згадувати.

Ступінь стереорегулярності полімерів вінілових етерів залежить від полярності розчинника (табл. 3.4):

Таблиця 3.4

Мікроструктура ланок полімерів ізобутилвінілового етеру, одержаних у присутності  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  при  $-78^\circ C$

Розчинник	Вміст триад %		
	ізо	синдіо	гетеро
Толуол	69	5	26
Толуол- $CH_2Cl_2$			
50 : 4	63	5	32
32 : 14	59	13	28
20 : 25	32	17	51
5 : 40	21	28	51

Не тільки трифтористий бор та його похідні здатні утворювати стереорегулярні полімери вінілових етерів. Головною умовою для цього є тільки низька температура та мала полярність розчинника (табл. 3.5):

Таблиця 3.5

Мікроструктура ланок полімерів ізопропенілізобутилового етеру, одержаних у толуолі при  $-78^\circ C$

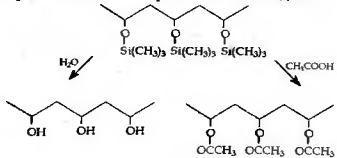
Ініціатор	Вміст триад %		
	ізо	синдіо	гетеро
$(C_2H_5)_2AlCl$	81	6	13
$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	70	15	15
$FeCl_3$	64	13	23
$SnCl_4$	58	15	27
$I_2$	58	14	28

Основною причиною стереорегулювання при полімеризації вінілових етерів є ріст їх ланцюгів на зв'язаних йонних парах. Зі збільшенням полярності середовища, яка послаблює зв'язок катіона з протіоном, ефект стереорегулювання помітно зменшується. Імовірно є попередня орієнтація мономеру на йонній парі активного центру, яка зумовлює мікроструктуру подальше утвореної ним елементарної ланки.

На ступінь стереорегулярності значно впливає будова мономеру. Для системи  $CH_2=CHOR - BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  - толуол при  $-78^\circ C$  кількість ізотактичних ланок у ланцюзі змінюється залежно від R:

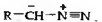
R	% ізо	% синдіо
ізо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	69	5
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .....	76	11
CH <sub>3</sub> .....	82	8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si.....	91	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> .....	94	-

Ізотактичні полімери триметилсилілвінілового та бензилвінілового етерів дозволяють одержати ізотактичні полівінілацетат та полівініловий спирт, які неможливо одержати іншими методами:

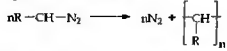


3.7. Полімеризація діазосполук

Особливу групу мономерів складають аліфатичні діазосполуки загальної формули



де R = H, алкіли C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, феніл, CF<sub>3</sub>. У присутності кислот Льюїса вони здатні полімеризуватися за схемою:

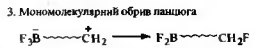
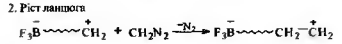
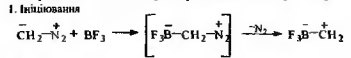


Діазоалкани – газоподібні або рідкі речовини жовтого кольору – горючі та вибухові. Наприклад, діазометан CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> являє собою газ, що кипить при -23°C і в чистому вигляді легко вибухає. Тому використовують розчини діазоалканів в етері при температурах, не вище кімнатної.

Найкраще вивчено полімеризацію діазометану, який легко полімеризується при низьких температурах під дією кислот Льюїса, наприклад BF<sub>3</sub>. Полімер, який при цьому одержується, – поліметилен [-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> за будовою не відрізняється від поліетилену [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>, однак майже не має

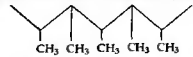
розгалужень і досягає рекордної молекулярної маси в декілька мільйонів. Нагадаємо, що максимальна молекулярна маса, яка може бути досягнута при одержанні поліетилену високого тиску, становить лише 400 тис.

Для полімеризації діазометану запропоновано таку схему:



Схожим способом можна одержати й інші полімери заміщених діазометанів. Слід нагадати, що 1,2-заміщені вінільні мономери формули RCH=CHR, які відповідають структурі ланцюга діазоалканів, як правило, не полімеризуються. Таким чином, полімеризація діазоалканів поки що єдиний метод синтезу полі-1,2-діалкіл(аріл)заміщених олефінів.

Полімеризація діазоолефінів за малозрозумілим механізмом проходить також на поверхні порошку золота або міді. При низькотемпературній полімеризації на золоті діазометану поруч з аморфною фракцією був виділений ізотактичний поліетиліден:



3.8. Катіонна кополімеризація вінільних мономерів

Катіонна кополімеризація значно меншою мірою залежить від полярності середовища та природи протіюна, ніж аніонна. Це можна пов'язати з різницею у властивостях відповідних іонних пар, а саме із здатністю протіюнів до комплексоутворення з розчинником або мономером. Протіюнн катіонної полімеризації або взагалі не здатні до таких процесів (аніони протонних кислот), або знаходяться в координаційно-насиченому стані як, наприклад, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> та [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. В останньому випадку утворення комплексу з мономером може виникнути тільки в разі обміну лігандами або збільшення координаційного числа центрального атома.

Це значно менш вірогідно, ніж, наприклад, утворення  $\pi$ -комплексів катіоном літію при аніонній полімеризації.

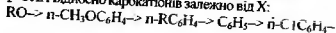
Незмінність відносних констант кополімеризації при зміні поліарно-ті середовища добре ілюструється на таких парах: стирол - хлорстирол ( $r_1=2,0\pm 0,2$  та  $r_2=0,4\pm 0,05$ ; розчинники  $CCl_4$ , нітробензол їх суміші); 2-хлоретилвініловий етер - *p*-метокси- $\alpha$ -метилстирол ( $r_1=0,42\pm 0,2$  та  $r_2=1,09\pm 0,27$ ; розчинники бензол та нітробензол). Для першої пари незмінність констант кополімеризації зберігається також при використанні різних ініціаторів, а саме гідратів  $AlBr_3$ ,  $FeCl_3$  та  $TiCl_4$ .

У той же час відомо варіанти катіонної полімеризації, коли зміна поліарно-середовища або протіона суттєво впливає на склад кополімеру (табл. 3.6):

Таблиця 3.6  
Залежність констант катіонної полімеризації від поліарності середовища та протіона для деяких пар мономерів при 0°C

$M_1$	$M_2$	Розчинник	Ініціатор	$r_1$	$r_2$
ізобутилен	стирол	бензол	$AlBr_3$	1,10	0,99
ізобутилен	стирол	нітробензол	$AlBr_3$	14,90	0,53
ізобутилен	стирол	бензол	$SnCl_4 \cdot H_2O$	12,2	2,80
ізобутилен	стирол	нітробензол	$SnCl_4 \cdot H_2O$	8,6	1,25
стирол	хлоропрен	бензол	$AlBr_3$	16,0	0,06
стирол	хлоропрен	нітробензол	$AlBr_3$	6,9	0,04
стирол	хлоропрен	гексан	$BF_3 \cdot H_2O$	12,8	0,06
стирол	хлоропрен	нітрометан	$BF_3 \cdot H_2O$	33,0	0,15
стирол	<i>p</i> -метилстирол	толуол	$TiCl_4 \cdot H_2O$	0,54	3,6
стирол	<i>p</i> -метилстирол	$CCl_4$	$TiCl_4 \cdot H_2O$	0,32	1,08
стирол	<i>p</i> -метилстирол	нітробензол	$TiCl_4 \cdot H_2O$	0,68	1,10

Наведені вище приклади показують, що у випадку катіонної кополімеризації вільних мономерів трактування залежності процесу від умов його проведення значно складніше, ніж при аніонному механізмі. Передбачення констант катіонної кополімеризації з допомогою Q-e-схеми Алфрея-Прайса дуже обмежене. Практично для кожної системи ініціатор-розчинник існує свій набір значень констант Q та e. У межах однієї системи майже завжди зберігається і відомий ряд зменшення реакційноздатності мономерів  $CH_2=CHX$  відносно карбкатионів залежно від X:

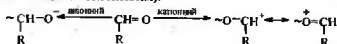


#### 4. ЙОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СПОЛУК З КРАТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ МІЖ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Як уже згадувалося вище, однією з головних переваг йонної полімеризації над радикальною є можливість одержання гетероатомних полімерів при розкритті таких кратних зв'язків, як C=O, C=N, C≡N. Нижче будуть розглянуті найбільш важливі приклади цих реакцій.

##### 4.1. Полімеризація мономерів з розкриттям карбонільного зв'язку

Карбонільний зв'язок містять альдеїди, кетони, карбонові кислоти, естери, ізоціанати та деякі інші класи органічних сполук, але далеко не всі вони здатні до полімеризації. Найбільше значення серед карбонільних мономерів мають альдеїди, які здатні полімеризуватися як за аніонним, так і катіонним механізми, причому катіонні активні центри делокалізовані згідно з резонансом двох граничних структур, в яких позитивний заряд знаходиться як на атомі вуглецю, так і на атомі кисню (останній йон зветься оксенієвим):



Внесок кожної з граничних структур залежить від акцепторної дії замісника, але майже у всіх випадках оксенієва структура має значну перевагу, й активні центри катіонної полімеризації альдегідів далі будуть зображатися тільки з нею.

Головною проблемою одержання полімерів альдегідів є низька гранична температура їх полімеризації. У табл. 4.1 наведено термодинамічні константи полімеризації деяких альдегідів порівняно з етиленом. Як видно з таблиці, тільки полімери формальдегіду, хлоралю та фторалю мають граничну температуру полімеризації вище нуля, але значно нижчу, ніж поліетилен. Полімери всіх алифатичних альдегідів (крім формальдегіду) термодинамічно нестійкі вище -30°C, що пов'язано з низькими значення-

метилполі (сигтальній) їх полімеризації. Ще менш стабільний полімер ацетону, який розкладається вже вище  $-60^{\circ}\text{C}$ .

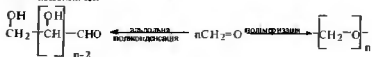
Таблиця 4.1

Термодинамічні константи полімеризації етилену та деяких альдегідів при  $25^{\circ}\text{C}$

Мономер	$-\Delta H$ кДж/моль	$-\Delta S$ кДж/(моль·К)	T гр. $^{\circ}\text{C}$
етилен	95	142	419
формальдегід	69	178	119
ацетальдегід	28	115	-31
пропіоновий альдегід	27	119	-31
фтораль (cf <sub>3</sub> cho)	64,5	187	73
хлораль (cc <sub>2</sub> cho)	68,7	172	98

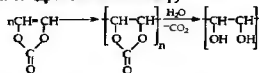
Найбільш вивчена полімеризація формальдегіду. Ця речовина має величезне значення у виробництві полімерів. Крім продукту безпосередньої полімеризації цього мономера – поліметиленоксиду, у промисловості випускаються також багатотоннажні поліконденсаційні полімери – фенолформальдегідні та сечовиноформальдегідні смоли.

Формальдегід (мурашиний альдегід, метаналь) – безколірний газ, що переходить у рідину при  $-19^{\circ}\text{C}$ . Водний розчин формальдегіду (37%) – формалін містить його у вигляді гідрату – метилеңгліколю  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , який у вільному стані не існує. При довгому стоянні або при відгоні води під вакуумом з формаліну випадає білий осад – параформ. Це суміш олігомерів формальдегіду зі ступенем полімеризації від 6 до 100. Полімери формальдегіду можуть утворюватись як за полімеризаційним ланцюговим, так і за поліконденсаційним ступінчастим механізмом:

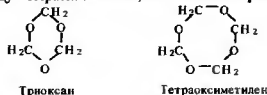


Уперше полімеризацію формальдегіду з одержанням параформу при випарюванні води з формаліну в 1859 р. описав професор Казанського університету Олександр Михайлович Бутлеров, хоч і неправильно приписавши цьому продукту формулу димеру  $(\text{CH}_2\text{O})_2$ . У 1961 р. він, уже будучи ректором цього університету, способом альдеольної поліконденсації під впливом вапна одержує синтетичний цукор – метилеңтан, що явля собою суміш рацемічних гексоз. Цей процес ще й сьогодні в літературі неправильно називають полімеризацією. Деякі вчені вважають, що саме за таким механізмом синтезуються вуглеводи в рослинах. По-

дальші спроби одержати більш високомолекулярні продукти такого типу не привели до успіху, хоча високомолекулярний полімер такої будови було одержано іншим методом, а саме полімеризацією вініленкарбонату та наступним гідролізом його полімеру:



Значно більше відомо полімеризаційних олігомерів та полімерів формальдегіду. У промисловості випускається циклічний тример формальдегіду – триоксан – безколірний кристалічний продукт, що плавиться при  $61^{\circ}\text{C}$ . Він використовується як мономер для одержання високомолекулярного поліметиленоксиду. Відомий також циклічний тетрамер формальдегіду – тетраоксиметилең, який плавиться при  $112^{\circ}\text{C}$ .



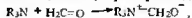
Дослідженню умов синтезу та властивостей лінійних полімерів формальдегіду присвячено сотні робіт учених із різних країн. Багато часу присвятив полімеризації формальдегіду Г.Штаудінгер. Було встановлено, що під впливом сірчаної кислоти або 40%-го розчину KOH з водних розчинів формальдегіду виділяються лінійні полімери, які залежно від способу одержання були названі  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -поліоксиметиленами і різнилися між собою лише ступенем полімеризації та природою кінцевих груп. Усі вони були олігомерами з  $P_n$  не вище 150 і розкладалися при нагріванні як і параформ до мономерного формальдегіду, що привело до їх низького використання в органічному синтезі. Під час цих досліджень було зроблено важливий висновок, що ацетилювані поліметилеңгліколі  $\text{CH}_2\text{CO}(\text{OCH}_2)_n\text{COCH}_3$  значно стабільніші, ніж відповідні вихідні сполуки. Найбільшим досягненням тих часів став полімер формальдегіду, одержаний Штаудінгером при охолодженні рідкого мономера до  $-80^{\circ}\text{C}$ , який він назвав Eu-поліоксиметилеңом. Ступінь полімеризації цього полімеру була близько 500 ( $M_n \leq 15000$ ), і з нього вже можна було

формувати плівку та волокна, але він був не стійкий і поступово з часом розкладався навіть при кімнатній температурі. Головною причиною нестійкості цього полімеру була його недостатньо висока молекулярна маса та присутність неконтрольованих домішок. Одержати більш високомолекулярний стабільний поліформальдегід Штаудінгера в 30-х рр. так і не вдалося, хоч Ен-поліоксиметилен був першим кроком до практичного використання поліформальдегіду як термопласту. У той час ще не було приладів, здатних фіксувати мікродомішки, які завжди були присутні у формальдегіді та його розчинах. Ці мікродомішки обривали матеріальний ланцюг полімеру за рахунок реакції передачі. Як виявилось пізніше, достатню стійкість за рахунок високого ступеня кристалічності мають лише полімери формальдегіду з  $\bar{M}_n \geq 2 \cdot 10^4$ .

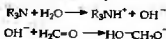
Як це часто буває в хімії, високомолекулярний поліформальдегід був одержаний цілком випадково наприкінці 40-х рр. Американський дослідник Д.Баркдолл вирішив одержати рідкий формальдегід, пропускаючи газ через послідовний ряд охолоджених посудин. Пройшовши дві посудини, диморозилися домішки, сконденсований мономер при температурі близько  $-100^\circ\text{C}$  (температура замерзання формальдегіду  $-118^\circ\text{C}$ ) раптово перетворився на стійкий твердий жорсткий полімер, з якого можна було формувати плівки та волокно. Ступінь полімеризації такого полімеру була в 100 разів більша, ніж у  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -поліоксиметиленів і в декілька разів більша, ніж в Ен-поліоксиметилену Штаудінгера ( $\bar{M}_n \approx 5 \cdot 10^4$ ). Розробкою нового полімеру починає займатися фірма Дюпон, яка в середині 50-х рр. починає випускати високомолекулярний поліформальдегід під назвою *дельтрін* (Deltrin). Для підвищення стабільності кінцеві гідроксильні групи полімеру ацетилюють оцтовим ангідридом.

Формальдегід є найбільш реакційоздатним серед альдегідів, і його полімеризація відбувається під впливом широкого кола речовин аніонної та катіонної природи. Це сполуки лужних та лужноземельних металів (гідроксиди, оксиди, алкоксиди, солі органічних кислот), карбоніли перехідних металів, аміни, фосфіни, а також такі катіонні ініціатори, як протонні й агротонні кислоти та комплекси останніх з основами Льюїса. До радикальних ініціаторів формальдегід, як й інші альдегіди, повністю інертний.

Найкраще вивчено аніонну полімеризацію формальдегіду під впливом амінів. Механізм ініціювання цими ініціаторами розглядається як безводний:



так і в присутності мікродомішок води, що приводить до утворення іонів  $OH^-$ :

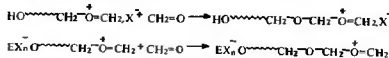
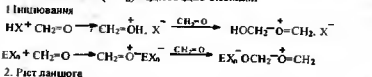


Віддати перевагу одному з цих механізмів заважає ряд експериментальних фактів. З одного боку, відсутня кореляція між основністю аміну та його активністю в ініціюванні. Наприклад, бутиламін ( $pK_B=10,43$ ) не викликає полімеризації формальдегіду в етерному розчині, а менш основний піридин ( $pK_B=5,19$ ) її ініціює. Якщо ж проводити полімеризацію під тиском у рідкому  $CO_2$  то бутиламін стає більш активним ініціатором, ніж піридин, і основність у великому ряді первинних, вторинних і третинних амінів корелює з їх здатністю до ініціювання.

З іншого боку, як показали дослідження академіка Миколи Сергієвича Єнікологіяна (1924–1992), який багато зробив для розробки технології виробництва поліформальдегіду в СРСР, швидкість полімеризації формальдегіду під впливом третинних амінів сильно прискорюється в присутності мікродомішок води, а в полімері відсутні четвертинні амонієві кінцеві групи.

Таким чином, не виключено, що залежно від умов аніонна полімеризація формальдегіду можлива за обома механізмами.

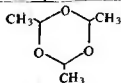
Механізм катіонної полімеризації в присутності протонних кислот (HX) і кислот Льюїса ( $EX_n$ ) відповідає схемат:



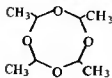
З наведених схем випливає, що ініціювання полімеризації формальдегіду кислотами Льюїса можливо без співініціаторів. Багато дослідників поділяють це твердження, але деякі вважають, що сам формальдегід здатний утворити сполуки з рухливим атомом водню, які і є співініціаторами. (Наприклад,  $2CH_2=O \longrightarrow HOCH_2CH=O$ ).

Вивчення кінетики катіонної полімеризації формальдегіду утруднюється швидким випаданням полімеру в несполірних розчинниках,





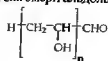
Паральдегід



Метальдегід

Метальдегід добре відомий в побуті як тверде паливо (сухий спирт). Ацетальдегід утворює лінійні полімери як за катіонним, так і за аніонним механізмом, але на відміну від поліформальдегіду, який існує тільки в жорсткій кристалічній формі, поліацетальдегід може бути ще й аморфним каучуком. У 1936 р. французький хімік Мішель Летор при очищенні ацетальдегіду при перегонці у вакуумі та конденсації в уловлювачі, зануреному в рідке повітря, побачив, що після розморожування замість рідкого утворився каучукоподібний прозорий продукт з температурою склування  $-10^{\circ}\text{C}$ . Подальші дослідження показали, що полімеризація відбувається лише в дуже вузькому інтервалі температур, близьких до точки замерзання мономеру ( $-123,5^{\circ}\text{C}$ ) і відбувається на поверхні поділу фаз між кристалічним та рідким ацетальдегідом. (Дивно, що високомолекулярний поліформальдегід, як відмічалось вище, був одержаний майже за таким методом лише через 12 років). Подальші дослідження показали, що аморфний поліацетальдегід утворюється в присутності катіонних ініціаторів (протонних та апротонних кислот) і без глибокого заморожування. Ефективним ініціатором виявився також оксид алюмінію, що містить 0,2-сорбованої води. Молекулярні маси аморфних поліацетальдегідів залежать від способу одержання знаходяться в межах від  $10^4$  до  $10^6$ . Аморфний поліацетальдегід добре розчинний в ацетоні, ефірі, спиртах і хлороформі, нерозчинний в аліфатичних вуглеводнях та воді.

Цікаво, що вторинні й третинні аміни, які є найкращими ініціаторами аніонної полімеризації формальдегіду, при взаємодії з ацетальдегідом дають лише поліконденсаційні олігомери альдольного типу з  $M_n \leq 700$ :



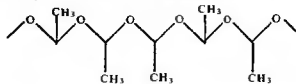
Полімерна хімія  
Як видно, за будовою ці олігомери ідентичні олігомерам вінілового спирту. Усі спроби одержати таким чином з ацетальдегіду високомолекулярний полівініловий спирт виявилися невдалим.

Лише в присутності таких аніонних ініціаторів, як діетиловий ацетат натрію, триалкілалюміній та його алкогольати при  $-78^{\circ}\text{C}$  утворюється кристалічний полімер ацетальдегіду з розкриттям  $\text{C}=\text{O}$ -зв'язку та з молекулярними масами в тих же межах, що й для аморфних поліацетальдегідів, але з іншими фізичними властивостями. При ступені кристалічності 90% і вище поліацетальдегід являє собою жорсткий непрозорий матеріал, схожий на поліформальдегід з  $T_m$   $165^{\circ}\text{C}$ , нерозчинний у більшості розчинників.

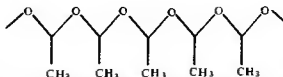
Можливість одержання таких різних за властивостями полімерів з одного мономеру пояснюється існуванням у ланцюзі поліацетальдегіду асиметричного атома вуглецю:



Доведено, що аморфний поліацетальдегід має атактичну (гетеро-тактичну) будову, а кристалічний – ізотактичну:



Фрагмент ланцюга аморфного (атактичного) поліацетальдегіду

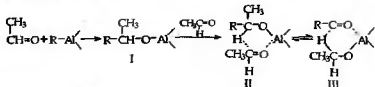


Фрагмент ланцюга кристалічного (ізотактичного) поліацетальдегіду

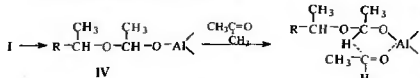
Механізм стереорегулювання в присутності діалкілцинку або триалкілалюмінію можна пояснити наведеною нижче схемою.

Ініціювання починається з типової реакції присаднення металоорганічної сполуки ( $\text{AlR}_3$ ) до зв'язку  $\text{C}=\text{O}$  ацетальдегіду з утворенням алкогольату (I). Алкоголяти алюмінію утворюють комплекси з альдегідами відомих під назвою комплексів Мейервейна (II). Такий ком-

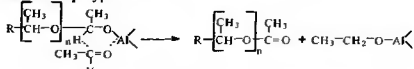
плекс за рахунок переходу гідрид-йона від алкокси-групи до карбонілу альдегіду приводить до утворення комплексу (III), який знаходиться в рівновазі з II. Це добре відома в органічній хімії реакція Мейервейна-Пондорфа. Зворотний процес у цій рівновазі носить назву реакції Отенауера.



При низьких температурах у комплексі II до карбонільної групи зміст гідрид-йона може приєднатися алкокси-група з утворенням вакасії на атомі алюмінію (IV), за якою комплексується нова молекула альдегіду знов з утворенням комплексу Мейервейна. Так починається ріст ланцюга, при якому кожна молекула ацетальдегіду перед приєднанням до ланцюга утворює з активним центром комплекс, який її орієнтує чим забезпечує стереорегулярність приєднання.



Молекулярна маса стереорегулярного поліацетальдегіду завжди менша розрахованої, що свідчить про існування передачі ланцюга. Вона може бути викликана реакцією Тищенко з утворенням кінцевої естерної групи, яка хоч має і малу швидкість, але можлива і при низьких температурах.



При обробці активованого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (на якому утворюється атактичний полімер) надлишком  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (який утворює ізотактичний полімер) у вуглеводневому середовищі можна одержати ініціатор комбінованої дії. У присутності такого ініціатора ацетальдегід дає стереоблочний полімер, в якому чергуються ізотактичні та атактичні

блоки. За своїми властивостями такий поліацетальдегід посилає проміжне місце між кристалічним та аморфним полімерами, наприклад, добре розчиняється у хлороформі, але не розчиняється у спиртах.

Таке різноманіття матеріалів, яке можна одержати з одного багатотоннажного й дешевого продукту хімічної промисловості, спонукало Штраудінгера в 50-х рр. прогнозувати конкуренцію поліацетальдегіду з поліетиленом. Для цього тільки треба знайти надійні способи стабілізації першого, як це було зроблено для поліформальдегіду. На жаль, з того часу пройшло більше 40 років, проведено тисячі експериментів, а стабільного поліацетальдегіду так і немає. Не слід забувати, що гранична температура поліформальдегіду на  $100^\circ\text{C}$  вища, ніж у поліацетальдегіду. При відсутності бокових замісників макромолекули поліформальдегіду зв'язуються між собою сильною диполь-дипольною взаємодією, яка і є головною причиною високої термічної та хімічної стійкості цього поліацеталу. Навіть захищені по кінцевих гідроксильних групах макромолекули поліацетальдегіду не можуть настільки наблизитися одна до одної, щоб силою взаємодії протистояти гідролізу. На рис. 4.2 наведено криві залежності втрати маси зразків поліацетальдегіду від часу.

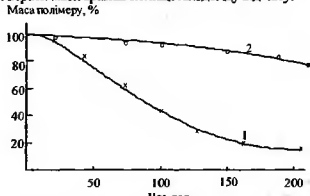


Рис. 4.2 Втрата маси поліацетальдегіду з часом. 1 – при  $25^\circ\text{C}$ ; 2 – при  $35^\circ\text{C}$ .

Як видно з наведених на рисунку кривих, поліацетальдегід значно стабільніший при  $35^\circ\text{C}$ , ніж при  $25^\circ\text{C}$ . Цей дивний, на перший погляд, факт пояснюється тим, що низькокиплячі продукти деполімеризації поліацетальдегіду значно прискорюють його розклад, а при  $35^\circ\text{C}$  вони випаровуються.



Ацетальдегід, як і формальдегід, вступає в кополімеризацію з оксидом етилену, але це достатньо не збільшує його термо- та хемостійкості.

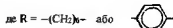
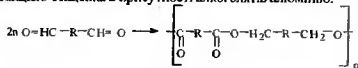
Під керівництвом академіка Валентина Олексійовича Каргін (1907–1969) вперше був одержаний полімер ацетону:



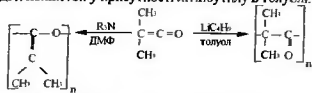
Полімеризація проводилася у високому вакуумі при одночасній конденсації на скляній поверхні, охолодженій рідким азотом, парів ацетону та металевого магнію. Каучукоподібний поліацетон розчиняється в ацетоні, але він ще менш стабільний ніж поліацетальдегід.

Читачу може здатися незрозумілим, чому стільки місця в підручнику приділяється полімерам, які у звичайних умовах не можуть довго існувати. Автор цієї книги вважає, що з часом полімери альдегідів і кетонів обов'язково будуть використані в позаземних умовах, де низькі температури й відсутня волога. Легкість їх одержання дозволить формувати виробу безпосередньо з мономерів у процесі полімеризації.

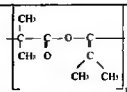
Стабільні поліестери можна одержати при поліконденсації діальдегідів за реакцією Тіщенко в присутності алкоколятів алюмінію:



Для ненасичених карбонільних сполук існує можливість полімеризації як за розкриттям C=C, так і C=O зв'язків. Так, диметилкетен утворює поліацеталь при полімеризації в присутності третинних амінів у диметилформаміді й полікетон у присутності літіюбутину в толуолі:



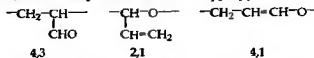
Полімер змінаної (естерної) структури утворюється, якщо в толуолі використовувати Mg- або Li-органічні ініціатори у великих концентраціях (>5%):



Велика кількість різноманітних структур утворюється при полімеризації акролеїну:



Якщо при радикальному механізмі утворюється лише структура 4,3, то в присутності аніонних ініціаторів при низьких температурах ( $\leq -78^\circ\text{C}$ ) утворюється полімер, який містить до 70% ланок структури 2,1. ланки 4,3 і незначну кількість ланок структури 4,1:

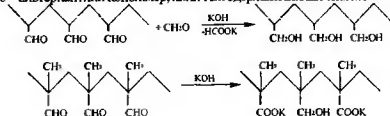


Катіонні ініціатори дають майже винятково полімер з ланками структури 2,1.

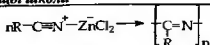
При підвищенні температури аніонної полімеризації ( $\sim -40^\circ\text{C}$ ) в ланцозі полімеру починають з'являтися ланки циклічної структури – конденсованої тетрагідропіранової та лактонної, які утворюються за рахунок відкриття подвійних зв'язків поліацетальних ланок (2,1) та внутрішньомолекулярній реакції Тіщенко в ланках структури 4,3 відповідно:



Полімер акролеїну структури 4,3 під дією лугів вступає в реакцію Канніцаро з формальдегідом, утворюючи високомолекулярний полімер алілового спирту, який неможливо одержати іншими способами. Полімер метаакролеїну такої самої структури дає внутрішньомолекулярний продукт реакції Канніцаро – альтернантний кополімер, який теж одержати інакше неможливо.

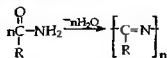




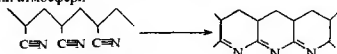


Завдяки спряженим подвійним зв'язкам уздовж полімерного ланцюга полінітрили мають забарвленість від темно-червоного до чорного кольору (залежно від ступеня полімеризації). Молекулярні маси полінітрилів не перевищують декількох тисяч, тобто це – олігомери. Багато з них ті в чому не розчинні, а якщо й розчиняються, то тільки в сильних кислотах (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH). Полінітрили неелавкі й розкладаються при високих температурах. Делокалізована система π-електронів надає їм напівпровідникові властивості. При кімнатній температурі їх електропровідність знаходиться в межах від 10<sup>3</sup> до 10<sup>5</sup> См/см.

Лінійні полінітрили також можна одержати поліконденсацією вадів карбонових кислот у присутності великих кількостей кислоти Льюїса та водовіднімаючих агентів:



Полімер, що містить полінітрильний спряжений ланцюг, одержують також з поліакрилонітрилу при нагріванні до високих температур в інертній атмосфері:



Уперше синтезований у Сполучених Штатах у 50-х рр. цей полімер одержав тоді назву “чорний орлон” (орлон – фірмова американська назва поліакрилонітрилу). Якщо волокно чорного орлону внести в полум'я газового пальника, воно не горить, а лише розжарюється як металевий дріт і витримує такий нагрів протягом 1-2 хв. Чорний орлон має електропровідність при кімнатній температурі 5·10<sup>5</sup> См/см.

## 5. ЙОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ МОНОМЕРІВ

Полімеризація з розкриттям циклу є одним із найважливіших методів синтезу полімерів. Як правило, вона проходить за йонним або координаційним механізмом. У табл. 5.1 наведено гетероциклічні мономери, здатні до йонної полімеризації.

Таблиця 5.1

Здатність гетероциклів до йонної полімеризації

Гетероциклічні мономери	Кількість атомів у циклі, здатному до полімеризації за механізмом	
	аніонним	катіонним
Етери	3	3-6
Ацетали	–	5-8
Сульфідн	3-4	3-5
Лактони	4,6-8	4,6-8
Лактами	4-13	4-13
Карбоксигідриди α-амінокислот	5	–
Силоксани	≥6	≥6
Хлорфосфазени	≥6	≥6

Здатність або нездатність гетероциклу до полімеризації, як і для всіх інших мономерів, пов'язана зі зміною вільної енергії ΔG=ΔH – TΔS. Гетероцикл утворює полімер лише за умови ΔG<0. Для напружених циклів (3-4 атоми) головний внесок у зменшення вільної енергії робить тепловий ефект (ΔH), для ненапружених – полімеризація можлива за рахунок збільшення ентропії (ΔS).

### 5.1. Полімеризація циклічних етерів та ацеталів

Аніонна полімеризація оксиду етилену. Серед циклічних етерів лише епоксиди (оксирани, α-оксиди, циклічні оксиди) здатні до аніонної полі-

меризації. Найкраще цей процес вивчено для найпростіших епоксидів оксидів етилену та пропілену. Саме ці гетероцикли є багатотоннажними продуктами хімічної промисловості, значна частина яких використовується в синтезі полімерів.

Здатність утворення оксидом етилену олігомерів під впливом речовин різної природи була відома ще в кінці минулого сторіччя, а перші направлені дослідження полімеризації цього мономеру були проведені Штаудінгером лише в 30-х рр. Він довгий час витримував мономер з різними ініціаторами в запаяних трубках при 20°C. Результати досліджень наведено в табл. 5.2.

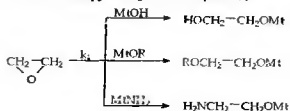
Таблиця 5.2

Полімеризація оксиду етилену на різних ініціаторах

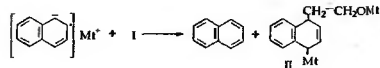
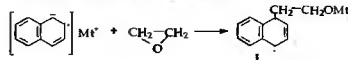
Ініціатор		Час полімеризації	Молекулярна маса полімеру
природа	кількість, %		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, Na, K	5	1-2 тижні	2200
NaNH <sub>2</sub>	1-2	2-3 місяці	11000
ZnO	10-20	3-4 місяці	61600
SrO	10-20	2-3 місяці	88000
CaO	50	2 роки	110000

Таким чином, Штаудінгер майже одночасно з високомолекулярним полімером формальдегіду одержав високомолекулярний поліетиленоксид. І знов ці дослідження лягли в основу розробки промислової технології – у кінці 50-х рр. американська фірма "Юніон карбайд" почала випуск високомолекулярного поліетиленоксиду під назвою *паліокс*.

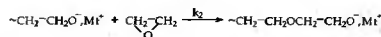
Ініціаторами аніонної полімеризації циклических оксидів можуть бути луѓи та алкоголяти лужних металів, комплекси лужних металів нафталіном, деякі металоорганічні сполуки, амідні оксиди та солі лужноземельних металів. У всіх випадках ініціювання цими ініціаторами приводить до розкриття циклу оксиду етилену з утворенням алкоголятного активного центру ~CH<sub>2</sub>OMt. Наприклад:



Специфічно проходить ініціювання оксиду етилену комплексами лужний метал–нафталін у ТГФ при 25°C:



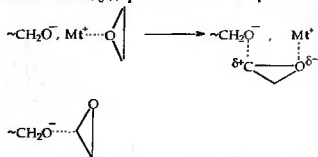
Подвійні значення молекулярних мас полімерів відносно концентрації ініціатора [I], які відповідають наведеному механізму, були одержані лише в умовах, коли [II] була не нижче 1,5 · 10<sup>-3</sup> моль/л. При [I] ~ 10<sup>-5</sup> молекулярні маси полімерів відповідають ініціюванню монофункціональним активним центром. Дослідження показали, центри ці "живі" і k<sub>1</sub> > k<sub>2</sub>, але швидкість росту v<sub>2</sub> = k<sub>2</sub>[M][I]<sup>m</sup> має різні порядки m за ініціатором. Для калій- та цезій-нафталіну перший порядок за ініціатором виникає при його концентраціях близько 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> моль/л. При вищих концентраціях m = 0,33. Для натрій-нафталіну при всіх значеннях його концентрацій m = 0,25. Дробні порядки пов'язані з тим, що як і всі алкоголяти, активні центри полімеризації оксиду етилену знаходяться в асоційованому стані, а ріст ланцюга проходить лише на їх неасоційованих формах:



Таким чином, m = 3 для протіонів K<sup>+</sup> та Cs<sup>+</sup> і 4 для Na<sup>+</sup>. Алкоголятні йонні пари значно менш дисоційовані в ТГФ, ніж "живі" вуглеводневі активні центри. Константи дисоціації перших близько 10<sup>-10</sup>, що практично виключає полімеризацію на вільних йонах. Це означає, що значення константи k<sub>2</sub> у наведеному вище рівнянні відповідає швидкості процесу на

йонних пар  $k_2^1$  (див. с.31). Для ланцюгів з протіонами  $K^+$  та  $CS^+$  вони відповідно дорівнюють 0,94 та  $3,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Цікаво, що для йонних пар полістиролу з тими ж протіонами і в тих же умовах значення  $k_2^1$  на два порядки вищі, причому тут, навпаки, калієві йонні пари значно активніші за цезієві. Це пов'язано з дуже слабкою сольватацією йонних пар ланцюгів оксиду етилену молекулами ТФФ.

Дисоціація йонних пар  $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}^- \cdot \text{Mt}^+$  може стати значною в більш полярних середовищах, ніж ТФФ. Так, у розчині гексаметаплату ( $\text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) їх константи дисоціації мають порядок  $10^4$ , тобто можна провести полімеризацію винятково на вільних йонах. Для протіонів  $K^+$  при  $40^\circ\text{C}$   $k_2^1 = 2$  та  $k_2^1 = 33 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Привертає увагу відносно невелика різниця у швидкостях полімеризації оксиду етилену на йонних парах та вільних йонах порівняно з полістиролом, де ці константи відрізняються майже на 4 порядки. Це можна пояснити можливістю комплексоутворення між йонними парами та молекулами мономера, що прискорює процес його приєднання: йонна пара послідовно діє як атакуючий, так і поляризуючий агент. Вільні йони ( $\sim\text{CH}_2\text{O}^-$ ) тільки атакують, але не можуть поляризувати мономер. Усе це нівелює різницю у швидкостях приєднання епоксиду до різних активних центрів.

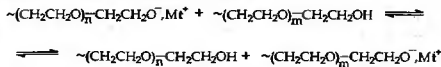


Аніонні активні центри полімеризації епоксидів не розкладаються спиртами, і тому цей процес можливий у присутності спиртів, що приводить до передачі ланцюга:



Таким чином, при полімеризації оксиду етилену в присутності домішок спирту в системі з часом з'являється відповідна концетрація

трація "мертвих" макромолекул з кінцевими ОН-групами, які знаходяться в динамічній рівновазі з "живими":



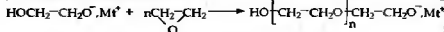
Такий міжланцюговий обмін приводить до зменшення та вирівнювання молекулярної маси макромолекул, але у відсутності спирту процес дуже уповільнюється і втрачає практичний інтерес.

При дослідженні системи оксид етилену -  $\text{CH}_3\text{ONa} - \text{CH}_3\text{OH} -$  діоксан при  $50^\circ\text{C}$  були одержані такі залежності:

$$v_2 = k_2[\text{CH}_3\text{ONa}][\text{M}]; \quad \bar{P}_n = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{CH}_3\text{OH}] - [\text{CH}_3\text{ONa}]}$$

Найбільша молекулярна маса досягається при співвідношенні спирт : алкоголят = 1. У таких умовах співвідношення  $M_w/M_n$  близьке до одиниці, що зумовлено як присутністю "живих" ланцюгів, так і вирівнюючим ефектом міжланцюгового обміну. Прискорення спиртом полімеризації пояснюється руйнуванням ним асоціатів ( $\sim\text{CH}_2\text{OMt}$ ), з утворенням комплексів  $\sim\text{CH}_2\text{OMt} \cdot \text{ROH}$ , що не перешкоджають росту ланцюгів. В описаних умовах можна одержувати практично монодисперсні олігомери та полімери оксиду етилену з молекулярними масами до 50000.

Особливе значення мають реакційнодатні олігомери - поліетилентгліколі, які випускаються в промисловості з молекулярними масами від 300 до 40000. Полімеризацію ведуть при  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ , досягаючи потрібної молекулярної маси завдяки "живим" ланцюгам, кількість оксиду етилену, що поступово додається у реактор. Для одержання двох гідроксильних на кінцях макромолекул олігомерів використовують систему "стартова речовина + каталізатор". Найчастіше стартовою речовиною служить етиленгліколь, а каталізаторами лути. Справа в тому, що сам етиленгліколь ініціює дуже повільний процес полімеризації оксиду етилену, але додавання невеликої кількості лути прискорює його в сотні й тисячі разів, як це буває при додаванні каталізаторів. Звичайно тут нема ніякого каталізу, а процес іде за аніонним механізмом, і початково при  $150^\circ\text{C}$  етиленгліколь реагує з лугом, утворюючи алкоголят, який і ініціює полімеризацію (попереднє прогрівання гліколю з "каталізатором" - обов'язкова стадія технологічного процесу):



Катіон лужного металу з кінцевої групи олігомеру замінюють на протон за допомогою іонообмінних смол. Поліетиленгліколі вперше почали випускати в 50-х рр. у США, де вони одержали торгову марку "карбовакс".

Поліетиленгліколі використовують як зв'язуюче у фармацевтичній промисловості та як основу для водорозчинних гелів та кремів у косметичці. Значна кількість цих олігомерів використовується у виробництві жорстких поліуретанів. Успішно застосовуються карбоваксы як полярні рідкі фази в хроматографії.

Значне застосування мають одержані подібним способом блок-кополімери оксиду етилену та оксиду пропілену – нейногенні поверхневоактивні речовини, де блоки оксиду пропілену виконують гідрофобну функцію.

Високомолекулярний поліетиленоксид (молекулярні маси від 500 тис. до 10 млн), який вперше почав випускатися в 1957 р. згаданою вище фірмою Юніон Карбайд під маркою "поліокс", одержують суспензійною полімеризацією у вуглеводневих середовищах при 25-50°C. Ініціатори –  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OR})\text{NH}_2$  а також Mg- та Zn-органічні сполуки. Можливість одержання в цих умовах високомолекулярних полімерів значною мірою пов'язана з меншою здатністю до асоціації алкохолів лужноземельних металів. Поліокс можна переробляти всіма відомими способами, тобто литтям, екструзією, пресуванням тощо. Вироби з поліоксу нагадують поліетиленові, але вони низькоплавкі й гідролітично не стійкі.

Поліокс – високочастотний полімер (>90%). Його температура плавлення суттєво залежить від молекулярної маси лише до ступеня полімеризації  $\bar{P}_n \leq 1000$ , після чого робиться постійною (~60°):

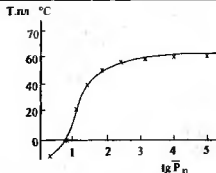
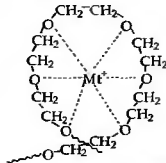


Рис. 5.1. Залежність температури плавлення поліетиленоксиду від логарифму ступеня полімеризації.

Температура склування аморфної частини полімеру -60°C.

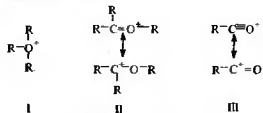
Поліокс розчиняється у воді, ацетонітрилі, метиленхлориді. Не розчиняється у вуглеводнях, гліколях, гліцерині. Це полімер з незвичайними властивостями: при його концентрації у воді лише 0,002% її гідродинамічний опір знижується до 70%, тобто в такому розчині човен буде пересуватися в 2,2 рази швидше, ніж у звичайній воді. Це дивне явище, відоме як ефект Томса, ще не має достатньо надійного фізичного трактування.

Поліокс добре розчиняє солі лужних металів. Це пов'язано з тим, що його ланцюг є лінійним аналогом краун-етерів і здатний подібним чином сольватувати катіони:



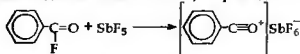
Вище температури склування аморфний поліокс знаходиться у високоеластичному стані, коли окремі ділянки його ланцюга знаходяться в мікробраунівському русі. У цих умовах під впливом електричного поля катіон може пересуватися у твердому поліоксі, створюючи йонну



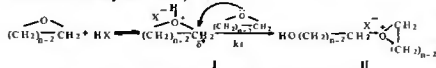


де R = H, Alk або Ar

З делокалізованим йоном оксонію (оксенієвим) II ми вже знаємо при розгляді катіонної полімеризації альдегідів, стабільні йони III типу – ацилійві – можна одержати взаємодією відповідних арил(алкіл)галогенідів з кислотами Льюїса, наприклад:



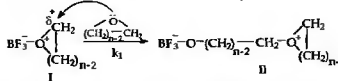
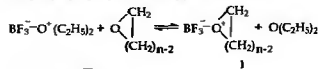
Активними центрами катіонної полімеризації циклічних етерів та ацеталів найчастіше бувають йони I типу. Вони виникають при ініціюванні полімеризації як протонними кислотами, так і кислотами Льюїса. У першому випадку ініціювання проходить за схемою (тут і далі циклічні етери з n = 3-6):



Сильні протонні кислоти протонують циклічні етери миттєво, але вторинні оксенієві йони недостатньо активні для ініціювання полімеризації й знаходяться в рівновазі з вихідними речовинами. Лімітуючою стадією ініціювання є утворення третинного оксенієвого йона II, яке проходить значно повільніше, і швидкість якого відповідає константі k<sub>2</sub>. Цей процес відбувається завдяки нуклеофільній атаці мономером атома вуглецю, що несе на собі частковий позитивний заряд у вторинному йоні оксонію I. Слід мати на увазі, що знак "+", який завжди стоїть на онієвому атомі (амонієвому, оксенієвому, сульфонієвому і т. ін.) означає в першу чергу те, що цей атом віддав на утворення ковалентного зв'язку свою неподілену пару електронів. Позитивний заряд розподіляється по всіх замісниках онієвого йона. Розрахунки показують,

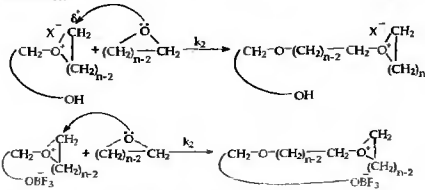
що, наприклад, у триметилоксонії (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O<sup>+</sup> більше 90% позитивного заряду міститься на трьох метильних групах йона.

Ще й сьогодні залишається дискусійним механізм ініціювання полімеризації циклічних етерів під впливом кислот Льюїса. Як і у випадку вільних мономерів тут ідуть суперечки про роль співініціаторів: чи потрібні вони, чи ні. Якщо потрібні, то схема ініціювання буде ідентичною наведеній вище. У відсутності співініціаторів можливий лише цвіттер-йонний механізм. Наведемо одну з найбільш вірогідних схем полімеризації циклічних етерів під впливом етерату трифтористого бору. Ініціювання:



У цій схемі знов таки лімітуючою стадією ініціювання є утворення третинного йона II із вторинного I. Але протіон тут весь час залишається на кінці макромолекули (цвіттер-йон).

Реакції росту ланцюга на цих двох типах активних центрів наведено нижче:

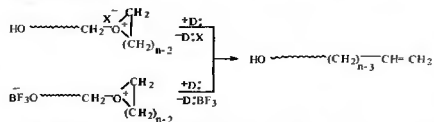


В останньому випадку оксенієвий катіон, що знаходиться на початку зростаючого ланцюга, весь час знаходиться в полі власного "хвоста" – протіона, з яким утворює йонну пару.



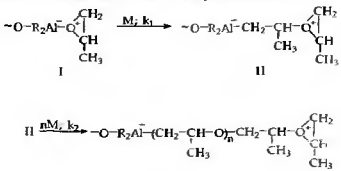
Підручник для вищої школи

Для всіх циклічних етерів з  $n = 3 - 6$  характерні реакції передачі ланцюга з утворенням кінцевих ненасичених та гідроксильних груп. Агентами передачі може бути будь-яка основа Льюїса – донор пари електронів (D:), а саме мономер, вода, спирт, кінцеві гідроксильні групи ланцюгів, етери.



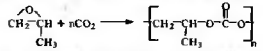
Як бачимо, за обома механізмами росту при реакціях передачі утворюються однакові продукти. Саме це є головною перешкодою для однозначного трактування механізму росту ланцюга.

Довгий час дискусійним був механізм полімеризації циклічних етерів під впливом систем  $\text{AlR}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{ZnR}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Справа в тому, що алюміній і цинк залежно від координаційного числа комплексу можуть бути заряджені й негативно, і позитивно, тому відповідну полімеризацію можна трактувати як катіонну, так і аніонну. Сьогодні більшість дослідників підтримує катіонний механізм процесу. Продукти часткового гідролізу алюміній- та цинкорганічних сполук типу  $\text{R}_2\text{Al}(\text{O-AIR})_n\text{OAlR}_2$  ( $n = 0-3$ ) утворюють, наприклад з оксидом пропілену, спочатку вторинний оксидів сівт ланцюг I, який переходить у третинний – II, після чого починається ріст ланцюга:

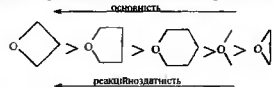


Слід відмітити, що саме при такому ініційованні відомий японський полімерник Тейдзі Тсурута вперше одержав ізотактичний поліпропіленоксид.

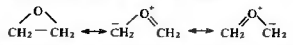
Великий інтерес викликає кополімеризація оксиду пропілену з  $\text{CO}_2$  у присутності  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  з утворенням альтернантного високомолекулярного кополімеру – поліпропіленкарбонату:



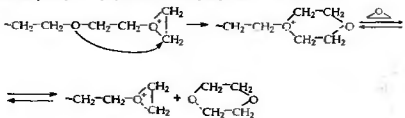
Реакційнодатність циклічних етерів залежить від основності атома кисню та напруженості циклу. Якщо зменшення напруженості відповідає наведеному вище ряду гетероциклів, то основність, яка повністю збігається з реакційнодатністю, зменшується інакше:



Як видно, найбільш напружений оксидан має мінімальну основність – вона в нього навіть менша, ніж у ациклических аліфатичних етерах. Завдяки малому розміру епоксидного циклу р-орбітали неподіленої пари електронів перекриваються з  $sp^3$ -гібризованими орбіталами атомів вуглецю, викликаючи їх часткову розгібридацію до  $sp^2$ -стану, що відповідає резонансу таких граничних структур:

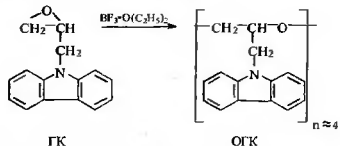


Часткове перекривання неподілених електронів кисню різко зменшує основність епоксидів (оксиданів) і приводить до конкуренції реакції росту з внутрішньомолекулярною циклізацією:



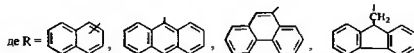
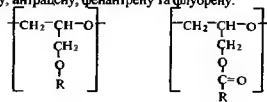
За рахунок цих реакцій оксид етилену в присутності  $\text{BF}_3$  повністю перетворюється на діоксан. У присутності  $\text{SnCl}_4$  утворюється і діоксан, і низькомолекулярні лінійні олігомери. Менша здатність до циклізації – в оксиду пропілену та епіхлоргідрину, але їх лінійні олігомери, одержані в цих умовах, мають ступені полімеризації в межах 10–20. Таким чином, катіонна полімеризація нижчих епоксидів практичного значення поки не має. Інша ситуація з епоксидами, які містять замісники значно більшого розміру.

Низькоплавкі олігомерні фотонапівпровідники, які використовуються для запису голограм, були вперше синтезовані на кафедрі хімії мономерів та полімерів Київського університету ім. Тараса Шевченка ще в 1972 р. Катіонною полімеризацією гліцидилкарбазолу (ГК) був одержаний олігогліцидилкарбазол (ОГК):

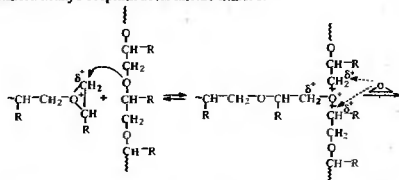


ОГК плавиться при  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  і утворює плівки з толуольних розчинів. У присутності сенсibilізаторів фотоэффект у ньому викликає видиме світло. Плівка ОГК у темряві – діелектрик і тримає нанесений на неї поверхневий заряд. При експонуванні на місця попадання світла заряд стікає. Утворюється приховане електростатичне зображення, яке проявляють імпульсним нагріванням вище плавлення плівки. Поверхневий заряд, що залишився в неосвітлених місцях, деформує плівку, утворюючи рельєфне зображення. Повторне нагрівання миттєво його стирає. Процес “запис-стирання” займає мілісекунди, тобто проходить у реальному масштабі часу і носить назву *фототермопластичний запис інформації* (ФТПЗ). ОГК (під назвою ПЕПК – поліепоксипропілкарбазол) та політи ним плівки для ФТПЗ випускалися до розпаду СРСР у промисловому масштабі. Сьогодні в Україні у невеликій кількості виробляються на основі таких плівок рельєфні голограми для захисту цінних паперів та товарних знаків.

Подальші роботи в цій галузі дозволили нам одержати фоточутливі олігомери гліцидних етерів та естерів. Ці мономери розкладаються під дією лугів і можуть бути заполімеризовані лише за катіонним механізмом. Успішним виявилася і заміна вихідного токсичного карбазолу на похідні нафталіну, антрацену, фенантрени та флуорену:

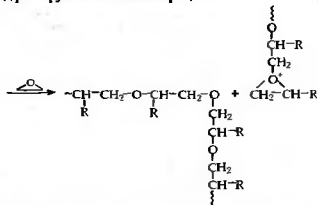


Зручною особливістю катіонної полімеризації епоксидів з об'ємними замісниками є практична незалежність молекулярної маси їх олігомерів від умов полімеризації. Якщо ці замісники перешкоджають внутрішньомолекулярній циклізації, то відбувається міжланцюгова взаємодія такого типу, тобто активний центр одного ланцюга атакує етерний атом кисню іншого:



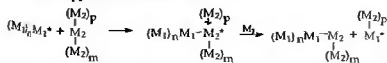
Молекула мономеру або іншої основи може здійснити нуклеофільну атаку на кожну з трьох метиленових груп оксонієвого макроіона, що приведе до розриву відповідного зв'язку C–O, але тільки у двох помічених вище на схемі випадках зміниться довжина утворених ланцюгів. Процес цей одержав назву *реакції передачі ланцюга на полімер з розривом (ПЛР)* і є характерним для багатьох випадків полімеризації гетероциклів різної природи. Розглянути вище реакції

активності оксиду етилену та пропілену теж відносяться до ПЛР, але мономолекулярного. Співвідношення обох типів ПЛР значною мірою залежать від розміру замісника в гетероциклі.



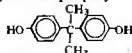
ПЛР є одним із варіантів міжланцюгового обміну вже розглянутого на прикладі аніонної полімеризації епоксидів. Постійна взаємодія в системі "живих" і "неживих" макромолекул приводить до одержання олігомерів і полімерів з вузьким розподілом молекулярних мас. Такі процеси саморегулювання дуже технологічні, тобто добре відомий хімікам важкий шлях від колби до реактора тут практично відсутній. Наприклад, розроблені нами лабораторні регламенти синтезу фоточутливих олігомерів без зміни використовувалися для їх промислового одержання.

ПЛР також можна використати в синтезі унікальних блоколігомерів, якщо проводити полімеризацію одного мономера в присутності полімеру іншого за схемою:

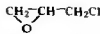


Легкість розкриття епоксидної групи під дією кислот та основних агентів дає можливість створити важливий клас реакційнодатних олігомерів – зв'язуючих відомих під загальною назвою епоксидні смоли, виробництво яких почалося в 1947 р. в США. До них відносяться олігомери, що містять у молекулах щонайменше дві кінцеві епоксидні групи. При розкритті цих груп утворюються просторові сітчасті полімери. Для формування сітки достатньо утворення ланцюгів довжиною 3-5 елементар-

них ланок, тому всі проблеми, пов'язані з реакціями обмеження росту ланцюга, характерні для епоксидів, зникають. Найбільш розповсюджені – діанові епоксидні смоли на основі 2,2-біс(п-оксифеніл)пропану (діану, бісфенолу А) та епіхлоргідрину

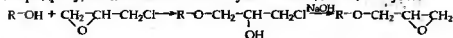


Бісфенол А

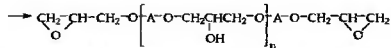
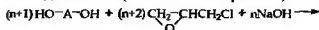


Епіхлоргідрин

Епіхлоргідрин реагує з фенолами з розкриттям циклу і утворенням хлоргідрину, який знов можна замкнути в епоксидний цикл лугом:

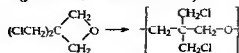


Саме ці реакції застосовуються в синтезі епоксидних смол, схему якого наведено нижче (HO-A-OH – бісфенол А):



Рідкі епоксидні діанові смоли, що являють собою суміші олігомерів наведеної вище формули з n = 0-3, випускаються під маркою ЕД. Цифри, які ставляться при назві смоли (наприклад, ЕД-20), означають відсоток епоксидних груп (епоксидне число). Твердіння епоксидних смол проходить у присутності будь-яких основних та кислотних ініціаторів полімеризації епоксидів, а також амінів.

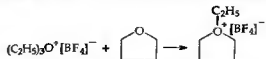
Серед усіх циклічних етерів тільки оксетани (оксациклобутани) дають високомолекулярні полімери при катіонній полімеризації. У промисловості випускається полімер 3,3-біс(хлорметил)оксетану під назвою пентапласт (у США він зветься *пентон*):



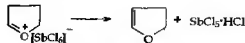
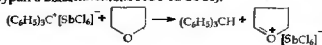
Молекулярна маса пентапласту залежить від умов полімеризації може становити від 70 до 200 тис. За міцністю цей полімер схожий на полі-

пропілен, а за хімічною стійкістю поступається лише фторопластам. Застосовується для футерування хімічної апаратури і труб.

Катіонну полімеризацію тетрагідрофурану вивчено більш детально. Саме на цьому мономері були доведені механізми ініціювання циклічних етерів солями третинного оксонію та карбкатиона, наприклад:

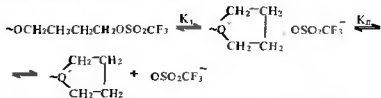


Трифенілметильний катіон відриває від молекули ТТФ гідрид-йон з утворенням оксенієвого йона з наступним його перетворенням на дигідрофуран з відщепленням HCl та SbCl<sub>5</sub>:



Хоча кислота HSbCl<sub>5</sub> не існує, але, як і в інших випадках катіонної полімеризації, комплекс співініціатор-ініціатор у присутності мономеру поводить себе саме так, і подальший процес іде за наведеною вище загальною схемою ініціювання протонними кислотами.

Особливо чітко на прикладі тетрагідрофурану доведено й вивчено полімеризацію на "живих" активних центрах. Наприклад, при ініціюванні процесу суперкислотою HOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> виникає рівновага між трьома активними центрами:



Значення константи йонізації K<sub>1</sub> визначалося вимірюванням концентрації ковалентного макроестеру та йонної пари методом ПМР. Константа дисоціації K<sub>2</sub> визначалася вимірюванням електропровідності реакційної системи. Використовуючи рівняння, виведені Шварцем (с.32), можна знайти абсолютні константи росту на ковалентних естерних цен-

трах k<sub>2</sub><sup>K</sup>, на йонних парах k<sub>2</sub><sup>I</sup> та вільних йонах k<sub>2</sub><sup>II</sup>. Для цього спочатку анміри роблять у неполярному розчиннику (CCl<sub>4</sub>), де дисоціація відсутня, і знаходять k<sub>2</sub><sup>K</sup> та k<sub>2</sub><sup>I</sup>, виходячи з рівняння

$$k_2[M_n^*] = k_2^K[M_n^K] + k_2^I[M_n^I]$$

де [M<sub>n</sub><sup>\*</sup>] – загальна концентрація активних центрів, [M<sub>n</sub><sup>K</sup>] – концентрація ковалентних активних центрів і [M<sub>n</sub><sup>I</sup>] – концентрація йонних пар. У полярному розчиннику, виходячи з тих же міркувань, визначалися k<sub>2</sub><sup>I</sup> та k<sub>2</sub><sup>II</sup>. Несподівано ці дві останні константи практично повністю збігалися. Пояснюється це тим, що тетрагідрофуран однаково сольовує і йонні пари, і вільні йони. Результати наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

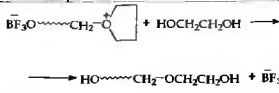
Константи рівноваги між активними центрами та константи швидкості полімеризації ТТФ на цих центрах у різних розчинниках

Розчинник	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> <sup>K</sup>	k <sub>2</sub> <sup>I</sup> = k <sub>2</sub> <sup>II</sup>
CCl <sub>4</sub>	0,025	-	6,0 · 10 <sup>-3</sup>	4,0 · 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,7	1,5 · 10 <sup>-5</sup>	1,7 · 10 <sup>-4</sup>	3,0 · 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	15,0	2,0 · 10 <sup>-3</sup>	5,0 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-2</sup>

Полімеризація ТТФ на ковалентних активних центрах нагадує псевдокатіонну полімеризацію стиролу на макроестерах хлорної кислоти (с.74), хоч механізм цього процесу до кінця не ясний.

Численні дослідження кінетики катіонної полімеризації інших циклічних етерів, а також ацеталів і сульфідів виявили, що для всіх цих мономерів теж однакова швидкість росту на йонних парах і вільних йонах, тобто k<sub>2</sub><sup>I</sup> = k<sub>2</sub><sup>II</sup>.

У промисловості виробляються олігомери тетрагідрофурану з молекулярними масами 2-3 тис., що містять на кінцях гідроксильні групи. Полімеризацію, що ініціює етерат BF<sub>3</sub> у дихлоретані, проводять у присутності передавача ланцюга – етиленгіколю:



Таки олігомери під назвою *поліфурати* використовуються у виробництві поліуретанів. Високомолекулярний політетрагідрофуран, який можна одержати полімеризацією в масі при 0–20°C, має невисоку температуру плавлення (45–55°C), і тому не знайшов застосування. Гранична температура полімеризації тетрагідрофурану теж невисока (85°C). Рівноважна концентрація ТГФ ( $[M]_0$ ) при 0°C складає 2,2 моль/л. В умовах повільного ініціювання та відсутності обриву загальна швидкість його полімеризації описується рівнянням:

$$v = k_1 [I]_0 ([M]_0 - [M]_p) + k_2 ([I]_0 - [I]) ([M]_0 - [M])$$

При швидкому ініціюванні це вже просто реакція росту:

$$v_2 = k_2 [I]_0 ([M]_0 - [M]_p)$$

Полімеризація циклічних ацеталів. Циклічні ацетали полімеризуються винятково за катіонним механізмом. Найбільше значення серед них мають тример формальдегіду триоксан та циклічний формальдіоксолан:

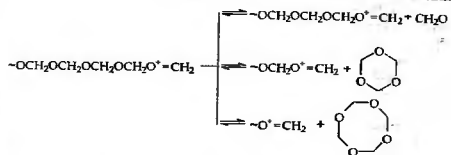


Триоксан



Діоксолан

Як уже згадувалося вище, триоксан є промисловим мономером для синтезу поліформальдегіду, причому для стабілізації полімеру може додаватися від 1 до 15% діоксолану (целкон). Навіть у випадку, коли поліформальдегід одержують безпосередньо з мономеру, триоксан та циклічний тетрамер – тетраоксан усе одно беруть участь у полімеризації за рахунок рівноваг. Практично полімеризація формальдегіду чи триоксану завжди є кополімеризацією як мінімум трьох мономерів (відомо, що рівноваги також відбуваються з циклами більшого розміру).



Кополімеризація кисневих гетероциклів. Наведений вище ряд активності циклічних етерів, який збігається з їх основністю, був одержаний саме завдяки дослідженню їх кополімеризації з еталонним мономером 3-метил-3-хлорметилоксетаном ( $M_1$ ). У присутності ініціатора  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{H}_2\text{O}$  (1:1) при 0°C одержано такі значення реакційнодатності мономерів:

	$1/r_D$
Оксид етилену.....	0,028
Оксетан.....	0,56
Тetraгідрофуран.....	0,23
Тetraгідропіран.....	0,12

Взагалі публікацій з катіонної кополімеризації гетероциклів дуже багато. Деякі приклади наведено в табл.5.4:

Таблиця 5.4

Константи кополімеризації гетероциклічних мономерів

$M_1$	$M_2$	Ініціатор	T°C	$r_1$	$r_2$
тетрагідрофуран	оксид етилену	$\text{BF}_3$	0	2,2	0,08
тетрагідрофуран	оксид пропілену	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	0,3	1,5
тетрагідрофуран	діоксолан	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	28	0,25
тетрагідрофуран	$\beta$ -пропіолактон	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	2,9	0,4
біс(хлорметил)оксетан	оксид пропілену	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	0,3	0,65
біс(хлорметил)оксетан	тетрагідрофуран	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	0,82	1,0
біс(хлорметил)оксетан	тетрагідрофуран	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al} - \text{H}_2\text{O}$	50	0,45	0,40
біс(хлорметил)оксетан	$\beta$ -пропіолактон	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	50	30	0,04
стирол	діоксолан	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	6,5	0,65
стирол	триоксан	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	4,8	0,37
стирол	тетраоксан	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0	24	0,37

Слід відмітити, що до наведених вище констант кополімеризації треба завжди ставитися критично, пам'ятаючи, що рівняння Майо-Льюїса було виведено для стаціонарного процесу радикальної полімеризації. Такі явища катіонної полімеризації гетероциклів, як внутрішньо-молекулярна циклізація та міжланцюговий обмін, цим рівнянням не враховуються і можуть призвести до помилкових висновків.

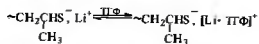
### 5.2. Полімеризація циклічних сульфідів

Як і у випадку циклічних етерів, до аніонної полімеризації здатні лише тричленні циклічні сульфідні тірани, причому найбільше вивчено полімеризацію пропіленсульфіду. Циклічні сульфідні тірани здатні полімеризуватися не тільки на тих же ініціаторах, що й циклічні етери, але й на меркаптидах та сульфідах лужних та лужноземельних металів.

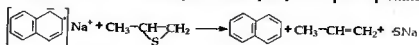
У неполярних розчинниках пропіленсульфід дуже повільно полімеризується в присутності бутиллітію, але додавання у систему до 10% ТГФ значно прискорює процес і усуває індукційний період. При 0°C швидкість полімеризації має таку залежність:

$$v_2 = k_2[M]^{1/2}[LiBu][TGF]^2$$

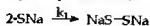
Її пояснюють рівновагою між контактними та розділеними йонними парами, що виникають у присутності ТГФ:



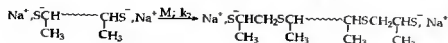
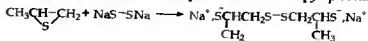
При -78°C пропіленсульфід миттєво реагує з натрій-нафталіном



після чого йде повільний процес рекомбінації

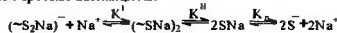


Рекомбінація є лімітуючою стадією, яка визначає швидкість ініціювання. Далі вже швидше йде приєднання мономеру і ріст ланцюга



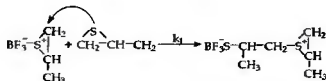
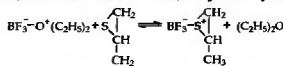
При умові  $[I] \leq 0,001$  моль/л  $v_2 = k_2[M][I]^{0,5}$ , де  $k_2 = k_2^I + k_2^{II}(K_d/[I]^{0,5})$ ,

що відповідає паралельному проходженню полімеризації на йонних парах та вільних йонах (див. с.30). При більших концентраціях ініціатора порядок швидкості реакції по ініціатору зменшується, що пов'язано з асоціацією зростаючих ланцюгів:

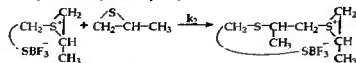


де  $\sim SNa$  – йонна пара;  $(\sim SNa)_2$  – асоціат двох йонних пар;  $(\sim S_2Na)^-$  – асоціат йонної пари з вільним йоном S<sup>-</sup>. Концентрація вільних йонів має таку залежність від констант рівноваги:  $[S^-] = K_d(K^I \cdot K^{II})^{0,5}$ . На відміну від епоксидів для тіранів характерна значна різниця у величинах констант  $k_2^I$  та  $k_2^{II}$  (для пропіленсульфіду  $5,8 \cdot 10^{-2}$  та 250 відповідно). Це може бути пов'язано зі значно меншою основністю атома сірки порівняно з киснем і відсутністю комплексоутворення між йонною парою і мономером.

Катіонна полімеризація циклічних сульфідів проходить на сульфонієвих йонах, і механізм її такий самий, як і у випадку циклічних етерів:

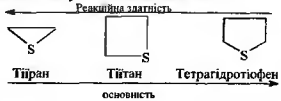


Після повільної стадії ініціювання – утворення третинного йону оксонію – проходить реакція росту:



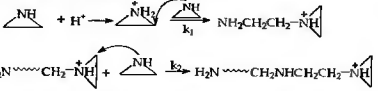
Для тіранів, як і для епоксидів, характерними є реакції міжланцюгового обміну – ПЛР, завдяки яким можна одержувати блок-кополімери. До катіонної полімеризації вступають лише 3-, 4- та 5-членні циклічні

сульфіди, причому їх реакційна здатність знаходиться в прямій залежності від напруженості циклу й антибатна основності:

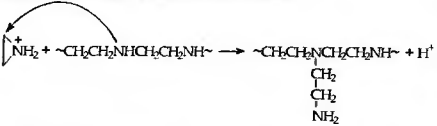


5.3. Полімеризація етиленіміну

Серед гетероциклів, що містять імінну групу, найбільше значення має етиленімін – високотоксична рідина ( $T_{\text{кип}} = 57^\circ\text{C}$ ) із запахом аміаку. Етиленімін – сильна основа (вторинний амін), а тому не здатний до аніонної полімеризації. Полімеризується в присутності протонних та апротонних кислот, вуглекислоти, алкілгалогенідів та диметилсульфату. Усі ці речовини на стадії ініціювання переводять мономер в амонійну сіль, яка, подібно до оксонієвих іонів оксиду етилену, стає активним центром росту ланцюга:

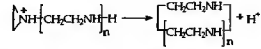


У міру накопичення полімеру починає діяти конкуруюча реакція мономерних катіонів з імінними групами ланцюгів:

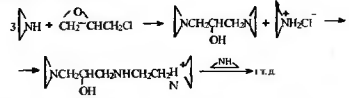


Ця реакція приводить до розгалуження полімерних ланцюгів, але не зменшує їх молекулярної маси. У той же час у наведених умовах отримуються лише рідкі олігомери з молекулярними масами від 600 до 10000. Головною реакцією обмеження росту ланцюга

поліетиленіміну вважається внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням циклолігомерів:



Високомолекулярний поліетиленімін можна одержати в присутності епіхлоргідрину, органічних дігалогенідів або поліакрилової кислоти. Розглянемо перший метод. Процес проводять у 30%-му водно-му розчині з додаванням 0,5–10% епіхлоргідрину. Етиленімін енергійно реагує за схемою:

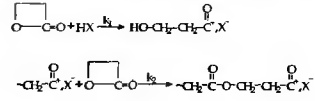


Практично йде кополімеризація між етиленіміном і продуктом його взаємодії з епіхлоргідринном.

Поліетиленімін – багатотоннажний продукт хімічної промисловості. Це одна з найбільш сильних полімерних основ. Без нього неможливий сучасний технологічний процес виготовлення паперу. Поліетиленімін – найефективніший аніоніт, з допомогою якого можна очистити найзабрудненіші промислові та побутові стоки. Олігомери та полімери етиленіміну – найбільш ефективні за'язуючі твердих ракетних палив.

5.4. Полімеризація лактонів

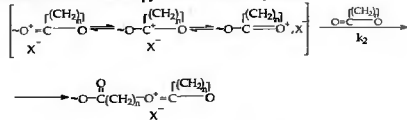
Циклічні естери – лактони, здатні розкриватися як кислотні, так і основними реагентами, тому полімеризуються як за катіонним, так і за аніонним механізми. 4-членний пропіолактон легко полімеризується при кімнатній температурі в присутності кислот:



Нагадаємо, що активний центр полімеризації – ацилієвий йон резонансно делокалізований оксенієм:

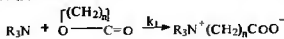


Ріст ланцюга 6- та 7-члених лактонів може проходити на трьох типах активних центрів, що знаходяться в рівновазі при атаці карбонільним киснем мономеру δ- або ε-атома вуглецю:

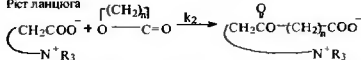


Залежно від типу ініціатора аніонна полімеризація лактонів може відбуватися за двома механізмами. У присутності третинних амінів та фосфінів полімеризація проходить за рахунок розриву одинарного етерного зв'язку C-O на карбоксилатних аніонах цвіттер-йонної будови.

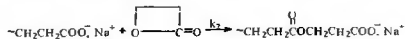
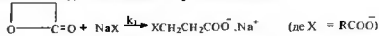
Ініціювання



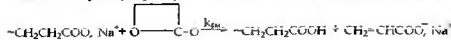
Ріст ланцюга



β-пропіолактон та його похідні настільки активні, що полімеризуються навіть під впливом солей лужних металів:

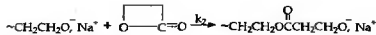
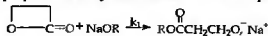


Для цього процесу характерна також реакція передачі ланцюга на мономер:



Ця передача настільки інтенсивна, що в утворених полімерах співвідношення кінцевих винільних та карбоксильних груп наближається до 1:1 і одержати високомолекулярні полімери не вдається. Для α-заміщених пропіолактонів (наприклад, α,α-диметилпропіоного) така передача не відбувається, тому саме з ними можна одержати полімери з  $M_n \geq 10^5$ . Цікаво, що п'ятичленний бутіролактон взагалі не здатний до полімеризації.

Інший механізм аніонної полімеризації лактонів відбувається при ініціюванні металорганічними сполуками та алкоксидами лужних металів з розривом зв'язку між атомом кисню та карбонільною групою:

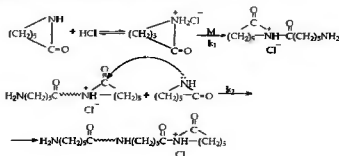


Усі полілактони є алифатичними поліестерами. З них можна формувати волокна та плівки. Лактони вступають у кополімеризацію з циклічними етерами та винільними мономерами.

### 5.5. Полімеризація лактамів

Лактамі, як і лактони, здатні до катіонної та аніонної полімеризації. Тепловий ефект полімеризації незаміщених лактамів росте з розміром циклу і досягає максимуму для 9-членного капіролактаму (~40 кДж/моль) і після цього поступово падає практично до 0 для 13-членного лауриллактаму.

Катіонна полімеризація лактамів проходить у присутності протонних кислот та кислот Льюїса. Наприклад, полімеризація капіролактаму під дією HCl проходить за схемою:

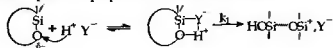




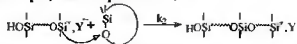




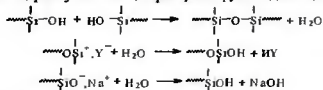
Катіонна полімеризація циклосилоксанів проходить у присутності сильних протонних кислот та кислот Льюїса, причому активні центри утворюються при електрофільній атаці атома кисню:



Утворення саме йона силіконію, а не оксонію довгий час дискутувалося, але нині більшість учених підтримує саме силіконієву природу активних центрів, на яких росте ланцюг:



Особливістю полімеризації циклосилоксанів є паралельний з полімеризаційним процесом росту ступінчастий поліконденсаційний процес, що відбувається за рахунок взаємодій кінцевих силанольних груп з виділенням води, яка гідролізує активні центри й регенерує вихідні ініціатори:

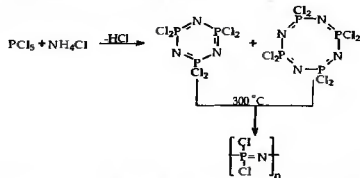


Для полімеризації циклосилоксанів характерна також рівновага циклі-полімер. При аніонній полімеризації октаметилциклотетрасилоксану, наприклад, у середовищі мономеру, що не заполімеризувався, були виділені цикли  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$  з  $n$  до 25, а в полімері – макроцикли з  $n$  до 400. У промислових диметилсилоксанових каучуках завжди присутні 2-3% макроциклів, що, однак, не впливає на їх властивості.

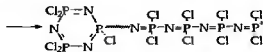
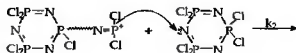
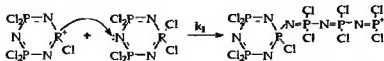
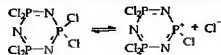
Унікальною властивістю ланцюгів силіконових полімерів є їх незвичайна гнучкість, що зберігається до температур нижче  $-200^\circ\text{C}$ . Пов'язано це з легкою деформацією валентного кута тетраедричного атома кремнію, який може змінюватись у різних сполуках від  $105$  до  $180^\circ$ . Коли в полісилоксановому ланцюзі при низьких температурах повністю завмирає обертальний рух навколо зв'язку Si-O, гнучкість макромолекули зберігається за рахунок коливань валентного кута.

### 5.8. Полімеризація циклофосфазенів

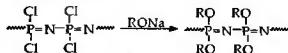
При нагріванні пентахлориду фосфору з хлоридом амонію утворюються циклічні гексахлор- та октачлорфосфазени. Їх термічна полімеризація відома вже більше ста років.



Вважається, що термічна полімеризація циклофосфазенів проходить за йонним механізмом під впливом фосфонієвого активного центру:



Поліхлорфосфазени одержали назву "неорганічний каучук" завдяки високій еластичності, але вони гідролітично нестійкі. Заміна атомів хлору на алкільні, фенільні або алкоксигрупи дозволяє одержувати водостійкі негорючі полімери з цінними властивостями.



Такі поліорганофосфазени, наприклад, використовуються у вигляді біодеградуєчих імплантатів – носіїв ліків, які поступово розкладаються в організмі, не викликаючи шкідливих наслідків.

## 6. КООРДИНАЦІЙНО-ІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

### 6.1. Каталізатори Циглера–Натта

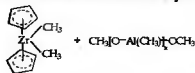
Директор Хімічного інституту в м. Мюльхейм (ФРН) Карл Циглер (1898–1973) усе своє життя присвятив синтезу металоорганічних сполук та аніонній полімеризації. Зацікавившись алюмінійорганічними сполуками, він у 1949 р. розробив метод їх синтезу взаємодією  $\alpha$ -олефінів з гідридом алюмінію. Уже тоді він звернув увагу на олігомеризацію олефінів у цих умовах і почав шукати спосіб одержання високомолекулярного поліетилену. У той час був відомий лише поліетилен високого тиску (ПВТ), який одержувався при 3000 атм та 250°C. У 1954 р. Циглер робить сенсаційне відкриття: на системі  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$  він одержує поліетилен при звичайному тиску та кімнатній температурі – так званий “поліетилен низького тиску” (ПНТ). Саме тоді попрацювати з Циглером приїжджає професор Міланського політехнічного інституту Джуліо Натта (1903–1979), і використавши його новий ініціатор, уперше одержує високомолекулярний поліпропілен. Уже через декілька років і ПНТ, і поліпропілен починають випускатися в промислового масштабі, а комплекс  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$  стає відомим, як “каталізатор Циглера–Натта”. Особливістю цього каталізатора є ще й те, що в його присутності утворюються стереорегулярні полімери, які Натта назвав ізотактичними та синдіотактичними. Процес одержав назву “координаційно-іонна полімеризація”. У 1963 р. обидва вчених одержують Нобелівську премію “За внесок у відкриття і розвиток фундаментальних методів синтезу органічних макромолекул із простих ненасичених вуглеводнів з допомогою каталітичної полімеризації”.

Подальші дослідження показали, що викликати координаційно-іонну полімеризацію, тобто бути каталізаторами Циглера–Натта, можуть органічні похідні практично всіх металів I–III груп періодичної таблиці у сполученні з галогенідами перехідних металів IV–VII груп. Причому ці каталізатори є не простою сумішшю компо-



**Підручник для вищої школи**

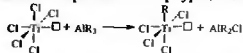
Особливо ефективний цирконієвий каталізатор, толуольний розчин якого дозволяє одержувати 10 т і більше поліетилєну в розрахунку на 1 г Zr:



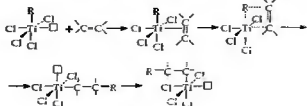
Синтезований на цих каталізаторах поліпропілен при 20-50°C повністю атактичний. Стереорегулярний одержується лише при низьких температурах від -35 до -85°C, але зі значно меншою кількістю продукту в розрахунку на 1 г Zr.

**6.2. Механізм координаційно-іонної полімеризації**

Механізм полімеризації на гетерогенних каталізаторах Циглера-Натта, запропонований в 60-х рр., базується на двох концепціях. Перша з них – монометалічна – виходить із припущення, що полімеризація проходить винятково на активних центрах перехідного металу, а металоорганічна сполука є тільки алкілюючим агентом. Згідно з монометалічним механізмом активний центр, наприклад атом Ti, що знаходиться на поверхні фіолетового кристала TiCl<sub>3</sub>, має октаедричну конфігурацію й оточений п'ятьма лігандами Cl, кожний з яких має містковий зв'язок з іншими атомами Ti і лише одну вакансію, позначену □. При взаємодії з триалкілалюмінієм хлор замінюється на алкіл зі збереженням конфігурації комплексу:

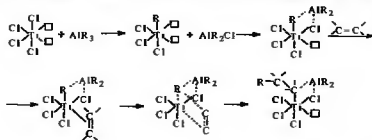


Далі молекула мономеру утворює через вакансію □-комплекс, що ізомеризується в чотирицентровий перехідний комплекс із подальшим утворенням σ-зв'язку з мономером та регенерацією вакансії у вихідній позиції:



Таке передуюче входження у ланцюг полімеру комплексоутворення молекули мономеру і є головним інструментом стереорегулювання.

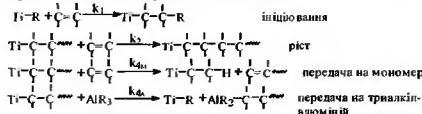
Друга концепція механізму росту ланцюга в координаційно-іонній полімеризації базується на існуванні на поверхні фіолетового TiCl<sub>3</sub> атомів титану з двома координаційними вакансіями та участі атомів алюмінію в побудові полімерного ланцюга. Це біметалічний механізм:



Таким чином, за даним механізмом під час росту ланцюга між атомами Ti та Al встановлюється містковий зв'язок через атом C.

**6.3. Кінетика координаційно-іонної полімеризації**

**Гетерогенні системи.** Як було показано на прикладі каталізатора TiCl<sub>3</sub> - Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, в ініціюванні полімеризації одночасно можуть брати участь декілька комплексів різної будови. Це дуже ускладнює кінетичні дослідження процесу, який до того ж ще й гетерогенний. Спрощена схема полімеризації виглядає так:



У наведеній схемі Ti – центральний атом тетраедричного комплексу на поверхні каталізатора.

Загальною рисою гетерогенної координаційно-іонної полімеризації є лінійна залежність швидкості процесу від площі поверхні каталізатора. Швидкість росту відповідає звичайному рівнянню:

$$v_2 = k_2[M][T]_0$$

де  $[P]_0$  – концентрація активних центрів на поверхні каталізатора. За умови, що  $[P]_0$  залежить від кількості адсорбованого на поверхні триалкілалюмінію та мономеру, швидкість росту можна записати як:

$$v_2 = k_2 Q_M Q_A S$$

де  $Q_M$  та  $Q_A$  – площі поверхні каталізатора, зайняті мономером та триалкілалюмінієм відповідно;  $S$  – загальна площа поверхні каталізатора. Адсорбція мономеру  $M$  та триалкілалюмінію  $A$  згідно із законом Ленгмюра відповідає залежностям:

$$Q_M = \frac{K_M [M]}{1 + K_M [M] + K_A [A]} \quad \text{та} \quad Q_A = \frac{K_A [A]}{1 + K_M [M] + K_A [A]}$$

де  $K_M$  та  $K_A$  – константи рівноваги адсорбції мономеру та триалкілалюмінію на поверхні каталізатора.

Експериментально, однак, швидкість процесу більш задовільно описується як

$$v_2 = k_2 Q_M [P]_0$$

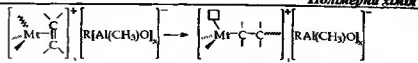
Ступінь полімеризації за час  $t$  відповідає виразу:

$$(\bar{P}_n)_t = \frac{\int_0^t k_2 Q_M [P]_0 dt}{[M]_0 + \int_0^t k_{2M} Q_M [P]_0 dt + \int_0^t k_{2A} Q_A [P]_0 dt}$$

При полімеризації етилену, наприклад, на каталізаторі  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$  при  $40^\circ C$  концентрація активних центрів складає  $10^{12}$  моль/моль  $TiCl_3$ ,  $k_2 \approx 80$ ,  $k_{2M} \approx 10^2$ ,  $k_{2A} \approx 3$  л/моль·с. Процес близький до полімеризації на "живих" ланцюгах – час життя їх сягає декількох годин.

Полімери характеризуються широким молекулярно-масовим розподілом:  $M_w / M_n$  для поліетилену складає 5-20, для поліпропілену – 5-15, що свідчить про одночасну полімеризацію на активних центрах різної активності.

**Гомогенні системи.** Хоча полімеризація в присутності гомогенних каталізаторів Циглера-Натта має значно менше практичне значення, ніж у присутності гетерогенних, цей процес набагато краще піддається дослідженню і саме тут можна одержати найбільш коректні результати. Утворення поліалкену на комплексах металоценів  $Ti^{IV}$  та  $Zr^{IV}$  з метилагломіноксанами, наприклад, виглядає так:

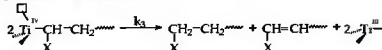


тобто попередня координація мономеру та ріст ланцюга відбувається в катіоні йонної пари.

Для комплексу  $Cr_2TiCl_2-AlR_3$  встановлено незалежність швидкості процесу від співвідношення  $Al/Ti$  та природи  $R$ . Швидкість росту описується рівнянням:

$$v_2 = k_2 [Ti^{IV}] [M]_0$$

При  $60^\circ C$   $k_2 = 2$  л/моль·с. відновлення  $Ti^{IV}$  до  $Ti^{III}$  веде до повної дезактивації каталізатора і являє собою обрив з диспропорціонуванням двох зростаючих ланцюгів:



Якщо на гетерогенних каталізаторах ріст відбувається практично на "живих" ланцюгах, то у випадку гомогенних каталізаторів час життя ланцюга становить лише декілька хвилин. При відсутності реакцій передачі ланцюга ступінь полімеризації для гомогенних систем Циглера-Натта залежить від співвідношення швидкостей росту та обриву:

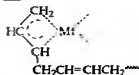
$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [M]}{k_3 [M^*]}$$

#### 6.4. Полімеризація під впливом $\pi$ -алільних комплексів перехідних металів

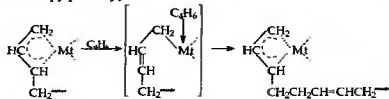
Крім розглянутих вище каталізаторів Циглера-Натта, координаційну полімеризацію ініціюють також  $\pi$ -алільні комплекси перехідних металів формули  $[CH_2=CHCH_2(Mt)X]_2$ , де  $X$  – галоген, а  $Mt - Ni, Co$  або  $Cr$ . Будову таких комплексів наведено нижче:



Найбільше застосування  $\pi$ -алільні комплекси одержали для полімеризації бутадієну та ізопрену. Будова цих комплексів моделює активний центр зростаючого ланцюга полідієну:



При полімеризації на таких комплексах мономер спочатку утворює  $\pi$ -комплекс з перехідним металом фіксованої конфігурації. Після цього мономер утворює  $\sigma$ -зв'язок з ланцюгом зі збереженням цієї конфігурації, тобто приєднується стереорегулярно, а структура активного центру регенерується:

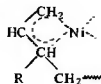


У табл. 6.1 наведено співвідношення вмісту ланок у полібутадієні залежно від складу  $\pi$ -алільного комплексу та природи алільного радикала:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  – аліл ( $\text{C}_3\text{H}_5$ );  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$  – кротил ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ).

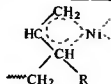
Таблиця 6.1

Мікроструктура полібутадієну, одержаного на $\pi$ -алільні комплекси галогенідів							
Вміст ланок, %			Вміст ланок, %				
$\pi$ -Комплекс	(Z)-1,4-	(E)-1,4-	1,2-	$\pi$ -Комплекс	(Z)-1,4-	(E)-1,4-	1,2-
$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$	93	5	2	$[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$	89	7	4
$[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiBr}]_2$	45	53	2	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$	46	53	1
$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$	6	92	2	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$	0	97	3

Як видно з таблиці, збільшення радіуса атома галогену різко зменшує вміст (Z)-ланок, а кротильний комплекс більш стереоспецифічний, ніж алільний. Активні центри, які утворюються при полімеризації в присутності  $\pi$ -алільних комплексів, можуть існувати у вигляді двох ізомерів



сині

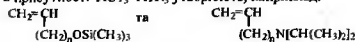


анти

(де R = H або  $\text{CH}_3$  для даного випадку). Саме антизомер активного комплексу формує Z-1,4-ланки. Метильна група в кротилі краще фіксує завдяки стеричному ефекту аггіструктуру, ніж атом водню в алілі.

### 6.5. Полімеризація полярних мономерів у присутності каталізаторів Циглера-Натта

Акрилонітрил, вінілацетат, вінілхлорид, акрилати та метакрилати полімеризуються на каталізаторах Циглера-Натта з утворенням винятково атактичних полімерів. Неподілені електронні пари на гетероатомах цих мономерів здатні утворювати стійкіші комплекси з похідними перехідних металів, ніж  $\pi$ -електрони подвійного зв'язку C=C. Такі комплекси, у свою чергу, генерують радикали, які й викликають радикальну полімеризацію полярних мономерів без стереорегулювання. Лише вінільні мономері, що містять замісники, які екранують гетероатоми, або знижують їх основність, здатні до координаційно-йонної полімеризації. Високомолекулярні ізотактичні полімери в присутності  $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$  утворюють, наприклад:



де n = 2 - 9

У першому з наведених мономерів основність кисню знижується за рахунок спряження з d-орбіталами атома кремнію. У другому – атом азоту екранується ізопропілними радикалами.

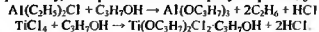


## 7. ПРОМИСЛОВЕ ВИРОБНИЦТВО ПОЛІМЕРІВ З ДОПОМОГОЮ КООРДИНАЦІЙНО-ІОННОЇ ТА ІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

### 7.1. Поліетилен низького тиску (ПНТ)

Поліетилен складає третину сучасного виробництва пластичних мас. Половина поліетилену, що виробляється, припадає на ПНТ, який одержують на каталізаторах Циглера-Натта. Найчастіше полімеризацію проводять суспензійно у вуглеводневому середовищі. Головними стадіями процесу є приготування каталізатора; полімеризація етилену; розклад залишків каталізатора та промивання поліетилену від продуктів розкладу; сушіння та грануляція полімеру.

Найпоширенішим каталізатором є  $Al(C_2H_5)_2Cl-TiCl_4$ . Його готують змішуванням бензинових розчинів дістилалюмінійхлориду та чотирислористого титану у змішувачі в атмосфері азоту. Суспензія каталізатора концентрацією  $1 \text{ кг/м}^3$  безперервно дозується в реактор-полімеризатор, куди також подається етилен, що містить від 0,5 до 2% водню, який є регулятором (передавачем ланцюга). Полімеризація проходить при 70-80°C і тиску 2-3 атм. Теплота високоекзотермічної реакції ( $95 \text{ кДж/моль}$ ) відводиться завдяки інтенсивному випарюванню бензину та частковому винесенню етилену. Ступінь конверсії етилену становить 98%. Вивантаження суспензії поліетилену в бензині безперервно проходить через автоматичні клапани реактора в центрифугу, після чого віджатий від бензину поліетилен подається в апарат для розкладу залишків каталізатора. Розклад ведеться надлишком ізопропанолу, який розчиняє нелеткі продукти розкладу:



Утворена суспензія поліетилену в ізопропанолі знов подається на центрифугу. Віджатий полімер відмаивається холодною та гарячою водою або ізопропанолом і остаточно відділяється центрифугою. Сушіння порошку поліетилену ведеться гарячим азотом (50°C) у псевдокиплячому шарі.

Молекулярна маса ПНТ залежить від співвідношення алкілалюмінію та тетрахлориду титану. При збільшенні вмісту останнього збільшується швидкість полімеризації, але зменшується молекулярна маса. При мольному співвідношенні компонентів від 1:1 до 1,2:1 утворюється поліетилен з молекулярними масами від 60000 до 200000; при співвідношенні 2:1 – до 800000. Регулюється молекулярна маса ПНТ також добавкою передавача ланцюга – водню. Середньомасова молекулярна маса ПНТ та парціальний тиск водню ( $p_H$ ) пов'язані емпіричним співвідношенням:

$$\bar{M}_w = \frac{1}{k^I + k^{II} p_H^{0,5}}$$

де  $k^I$  та  $k^{II}$  – емпіричні константи, що залежать від температури та концентрації компонентів каталізатора; при 75°C  $k^I = 1,54 \cdot 10^6$ ,  $k^{II} = 3,11 \cdot 10^6$ .

ПНТ має досить широкий ММР –  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  може бути від 2 до 25 залежно від умов процесу. Ступінь кристалічності ПНТ – 75-85%.

На деяких гетерогенних каталізаторах Циглера-Натта можна одержати ПНТ з молекулярною масою до 3500000, який відрізняється настільки високими ударною в'язкістю, модулем пружності й стійкістю до розтріскування, що використовується для виготовлення штучних колінних та тазостегнових суглобів.

Властивості поліетиленів ВТ та НТ відрізняються досить сильно. Останній застосовується там, де потрібна підвищена жорсткість і теплостійкість, а також мала проникність. Це, насамперед, виготовлення виробів технічного призначення (ліття під тиском), бутилів та інших місткостей (вдуванням), труб (екструзією).

### 7.2. Поліпропілен

Послідовність операцій з одержання ізотактичного поліпропілену на каталізаторах Циглера-Натта практично не відрізняється від описаних вище для ПНТ. Однак полімеризація пропілену проходить зі значно меншим тепловим ефектом ( $58,7 \text{ кДж/моль}$ ), ніж етилену ( $95 \text{ кДж/моль}$ ), що дозволяє легко відводити тепло через оболонку апарата, яка охолоджується водою, не прибігаючи, як у випадку одержання ПНТ, до спеціальних методів тепловідводу (кипіння розчинника, циркуляція газу та ін.).

Для одержання ізотактичного поліпропілену, як згадувалося в попередньому розділі, замість рідкого  $TiCl_4$ , потрібний твердий флюоридовий  $TiCl_3$ . Його суспензують у гептані або бензині в атмосфері азоту. Каталізатор готують змішуванням суспензії  $TiCl_3$  з 10%-им розчином  $Al(C_2H_5)_2Cl$  у гептані. Використання діетилалюмінійхлориду замість триетилалюмінію викликає (як і у випадку ПНТ) легшим вимиванням залишків першого з полімеру.

До реактора-полімеризатора, заповненого гептаном, при працюючій мішалці безперервно подається рідкий пропілен та суспензія каталізатора. Полімеризація проходить при  $70^\circ C$  і тиску 10 атм до 98%-ї конверсії.

З реактора-полімеризатора суспензія полімеру безперервно подається в дегазаційну місткість, де тиск знижується до атмосферного. Тут одночасно з виділенням пропілену, що не прореагував, проходить розклад залишків каталізатора бутанолом. Далі суспензія промивається водою і поступає на центрифугу, де поліпропілен відділяється від гептану. Паста полімеру після віджимання висушується при  $95^\circ C$  у псевдокиплячому шарі.

У процесі одержання ізотактичного поліпропілену утворюється до 6% атактичного полімеру, розчинного в гептані, який виділяють упарюванням розчину.

Середньочислові молекулярні маси промислових марок поліпропілену знаходяться в межах від 75000 до 200000, відповідні їм середньомасові молекулярні маси – від 300000 до 700000, що свідчить про широкий ММР. Ступінь дисперсності  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  може сягати від 3 до 10.

Ізотактичний поліпропілен має ступінь кристалічності 75%, топиться при  $172^\circ C$ , не розчиняється в більшості органічних розчинників. При підвищених температурах частково розчиняється в ароматичних та гідроароматичних вуглеводнях.

Атактичний поліпропілен, який завжди утворюється як домішок при одержанні ізотактичного, добре розчиняється в гептані та інших вуглеводнях; являє собою каучукоподібний аморфний полімер з температурою розм'якшення  $30-70^\circ C$ .

Поліпропілен – багатотоннажний продукт хімічної промисловості й за обсягом виробництва серед поліолефінів поступається лише поліетилену. Переробляється пресуванням, литтям під тиском, екст-

рузією. Він зв'язується та склеюється. Його можна напівлювати на метал, покривати ним папір, картон та тканини. Плівки з поліпропілену прозоріші та міцніші за поліетиленові. Однак поліпропілен менш морозостійкий ( $T_g > -20^\circ C$ ).

Вироби з поліпропілену відрізняються легкістю, високою стійкістю до води та органічних розчинників, до розчинів солей, кислот та основ. З нього виробляють судини технічного та побутового призначення, труби, плівки та волокно.

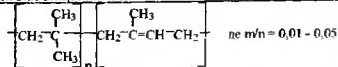
Поліпропілен є єдиним матеріалом, з якого виробляються разові шприци.

Широке розповсюдження одержали стільці, крісла та столи з поліпропілену в літніх кафе та барах.

Поліпропіленове волокно широко застосовується у виробництві канатів. Воно також служить основою для синтетичних килимів, доріжок та ін.

### 7.3. Полізобутилен (бутилкаучук)

Здатність олефінів до олігомеризації в присутності катіонних ініціаторів була відома вже в 70-х рр. XIX ст. Ці процеси з часом знайшли застосування у виробництві синтетичного моторного палива і мастил – олігомерів зі ступенем полімеризації 3-5. Лише в 1931 р. з'являється німецький патент на одержання твердого високомолекулярного ( $\overline{M}_w \leq 10^5$ ) поліолефіну – поліізобутилену шляхом низькотемпературної катіонної полімеризації в присутності  $BF_3$ . Цей полімер швидко привертає до себе увагу як синтетичний каучук. Одного з авторів патента М.Отто відразу запрошує до своєї найкращої лабораторії могутня американська фірма Стандарт Ойл. Незважаючи на те, що там Отто вперше вдалося одержати поліізобутилен з  $\overline{M}_w$  уже близько  $3 \cdot 10^6$ , його робота не мала практичного виходу – провести вулканізацію й одержати гуму з такого каучуку не вдалося (нагадаємо, що вулканізація каучуку проходить за рахунок вмісту в його макромолекулах подвійних зв'язків). У 1935 р., зневірившись в успіху, Отто повертається до Німеччини, але американець Р.Томас, який з ним працював, продовжує дослідження. На початку 40-х рр. Томас нарешті знаходить спосіб введення в ланцюг поліізобутилену подвійних зв'язків – це кополімеризація з ізопреном. Лише 1-5% ланок останнього достатньо для вулканізації. Кополімер одержує назву бутилкаучук.



Управління досліджень Томаса стимулювала друга світова війна, коли США були відрізані від плантацій природного каучуку на Далекому Сході. Уже в 1943 р. завдяки фінансуванню урядом Сполучених Штатів Америки почала діяти перша промислова установка з виробництва бутилкаучуку в штаті Луїзіана.

Виробництво бутилкаучуку в наші дні перевищує 10% від загальної кількості всіх інших каучуків.

Катіонну кополімеризацію ізобутилену з ізопреном проводять у розчині  $\text{CH}_2\text{Cl}$  при температурі  $-100^\circ\text{C}$  під дією  $\text{AlCl}_3$ . (Процес чутливий до присутності дуже незначної кількості полярних домішок, тому мономери та розчинник мають містити їх не більше 0,002%). Охолоджений до  $-95^\circ\text{C}$  розчин мономерів у хлористому метилі подають до реактора-полімеризатора, оболонка якого за рахунок циркуляції рідкого етилену постійно підтримує температуру реакційного середовища близько  $-100^\circ\text{C}$ . До реактора також подається охолоджений до  $-90^\circ\text{C}$  розчин  $\text{AlCl}_3$  у  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Розчин мономерів та ініціатора надходять до реактора безперервно, витісняючи відповідний об'єм реакційної суміші, що містить 8-12% полімеру та 10-15% мономерів у  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Реакційна суміш подається у водний дегазатор з постійним рівнем води та температурою  $+70^\circ\text{C}$  для вилучення мономерів та розчинника. Утворену суспензію бутилкаучуку стабілізують стеаратом цинку (до 2%), фільтрують і промивають на вакуумному фільтрі. Продукт сушать при  $110-120^\circ\text{C}$  і подають на шприц-машину, звідки бутилкаучук виходить у вигляді стрічки завтовшки близько 10 мм.

Для вулканізації бутилкаучуку використовують сірку та органічні полісульфіди.

Унікальною особливістю гум на основі бутилкаучуку є низька газопроникність, тому більша частка (70%) цього продукту йде на вироблення автомобільних камер. Такі камери у 8-10 разів довше витримують тиск закачаного в них повітря, ніж ці вироби на основі природного каучуку. Значна кількість бутилкаучуку йде і на виробництво безкамерних шин.

Завдяки малій кількості подвійних зв'язків у полімерному ланцюзі бутилкаучук має підвищену хімічну стійкість і використовується у виробництві кислотостійких рукавичок та рукавів для перекачування агресивних речовин.

Середньомасова молекулярна маса промислових зразків бутилкаучуку становить від 300000 до 700000. Температура склування —  $-69^\circ\text{C}$ .

#### 7.4. Полімери та кополімери формальдегіду (ацетальні смоли)

У промисловості випускаються як гомополімери, так і кополімери формальдегіду. Загальна назва цих продуктів — ацетальні смоли. Механізм полімеризації описано в розд.4.1. Нижче буде розглянуто технологічні схеми обох процесів.

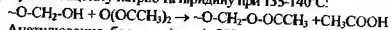
*Виробництво поліформальдегіду з мономерного формальдегіду (гомopolімеру).* Ацетилований гомopolімер формальдегіду вперше почав випускатися в США фірмою Дюпон під назвою *дельрин* у 1958 р. Безперервний метод технологічного процесу одержання поліформальдегіду складається з таких стадій: підготовка формаліну, одержання та очищення газоподібного формальдегіду, полімеризація формальдегіду, ацетилювання поліформальдегіду, промивання та сушіння полімеру, стабілізація та грануляція.

Головна проблема, яка виникає при полімеризації формальдегіду, — необхідність отримання його з чистоюстю не менше 99,9%. Вміст води в ньому не може перевищувати 0,05%, а мурашиної кислоти — 0,02%. Обидві речовини є агентами обриву зростаючого ланцюга поліформальдегіду.

Формальдегід одержують окисненням парів метанолу киснем повітря в присутності каталізатора — срібла, нанесеного на пензу. Утворена при цьому парофазна суміш, яка містить формальдегід, метанол, воду, мурашину кислоту, водень, оксиди вуглецю та інші гази, поглинається водою. Так одержується формалін, який містить 37% формальдегіду, 7-10% метанолу та 0,1% мурашиної кислоти. Метанол стабілізує формалін, перешкоджаючи утворенню полімергідратів.

Підготовка формаліну полягає в його концентруванні під вакуумом до 50-60% вмісту формальдегіду. Концентрований формалін подається до випарника і від нього відганяється газоподібний формальдегід. Проходячи через систему охолодження, мономер виморожується і частково полімеризується на стінках теплообмінника, зв'язуючи воду та інші домішки. Чистий формальдегід подається до реактора-полімеризатора.

куди також увесь час вводиться уайт-спірит у кількості, необхідній для одержання суспензії, яка містить 10-12% полімеру. Одночасно до реактора вводиться розчин стеарату кальцію в уайт-спіриті, який є ініціатором аніонної полімеризації. Процес проводиться при 40-50°C. Пульпа полімеру постійно поступає на центрифугу, де відділяється від уайт-спіриту, після чого полімер ацетилюють оцтовим ангідридом у присутності ацетату натрію та піридину при 135-140°C:



Ацетилювання блокує кінцеві OH-групи поліформальдегіду, які викликають його деполімеризацію.

Ацетилюваний поліформальдегід додатково стабілізується в спеціальному змішувачі додаванням 2% дифініламіну, 0,4% TiO<sub>2</sub> та 1-2% поліаміду (найлону) 54, після чого granulюється.

Незважаючи на те, що гранична температура поліформальдегіду складає лише 100°C, ацетилюваний полімер може перероблятися литтям під тиском або екструзією у відсутності кисню при 190-240°C. Для такої переробки придатні полімери з молекулярними масами від 30000 до 80000 та вузьким MMR ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ ). Середньомасова молекулярна маса поліформальдегіду може бути вирахована за характеристичною в'язкістю його розчину в суміші п-хлорфенолу (98%) та α-пінену (2%) при 60°C:

$$[\eta] = 1,33 \cdot 10^{-4} (\bar{M}_w)^{0,81}$$

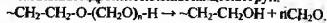
Висока кристалічність поліформальдегіду (66-77%) обумовлює його погану розчинність у більшості розчинників. Найкраще він розчиняється у фенолах. Температура плавлення поліформальдегіду 174-176°C. Складання відбувається при -60°C.

*Кополімери формальдегіду (кополімеризація триоксану з діоксаланом).* Уперше промисловий випуск кополімеру формальдегіду, одержаного кополімеризацією триоксану з оксидом етилену під назвою *целкон*, почала в 1962 р. фірма Целаніз (США).

Триоксан вступає в катіонну кополімеризацію з епоксидами та циклічними ацетальми. Найбільше розповсюдження одержало виробництво його кополімеру з діоксаланом. Процес складається з одержання розчинів триоксану, діоксалану та ініціатора в екстракційному бензині, кополімеризації, промивання нестабілізованого полімеру, стабілізації, промивання, сушіння та granulації стабілізованого кополімеру.

Розчини триоксану (50%), діоксалану (10%) та бутилстєрату ВР (3%) змішують у полімеризаторі при 65°C. Конверсія складає близько 40%. Суспензія полімеру поступає на центрифугу, де бензином відмивається від мономерів та залишків ініціатора. Останнє промивання робиться нагрітою до 70°C водою. Суспензію полімеру перекочують в апарат для стабілізації, де спочатку вилучається вода та бензин, потім висушений полімер стабілізують термообробкою при 170-180°C під вакуумом протягом трьох годин.

Кополімер містить 5-10% кінцевих поліформальдегідних сегментів, які деполімеризуються при термообробці з виділенням формальдегіду й утворенням стабільних гідроксильних кінцевих груп:



Термообробка підвищує термічну стійкість кополімеру до 270°C (для гомополімеру вона становить 230-240°C). Кополімери формальдегіду мають менший ступінь кристалічності (до 70%) і на 10°C меншу температуру плавлення (165°C) порівняно з гомополімером. Більшість інших властивостей у них збігається.

Ацетальні смоли переробляються литтям під тиском (T=220-230°C) та екструзією. Їх волопоглинання не більше 0,2%. Більше 90% ацетальних смол використовують для заміни кольорових металів в автомобільній промисловості, приладобудуванні та електроніці. Вироби з них завдяки хімічній стійкості довговічніші за металеві. Завдяки жорсткості та пружності з ацетальних смол виготовляють також приціпки, петлі, дверні ручки, шарніри для полиць.

Особливий інтерес викликає застосування волокна з поліформальдегіду для виробництва канатів та риболовних тралів - вони, на відміну від усіх інших, зовсім не обростають морськими організмами під час експлуатації й тому не збільшують своєї маси, що економить паливо корабля.

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Аніон-радикал 16, 21  
 Аніонна полімеризація  
 --- акрилонітрилу 39  
 --- акролеїну 102  
 --- бутадієну 22, 28  
 --- ізопрену 22, 26, 36  
 --- ізоціанатів 103  
 --- карбодімідів 104  
 --- карбоксигідридів с-амінокислот 140  
 --- метилметакрилату 39, 42  
 --- неполярних мономерів 23  
 --- полярних мономерів 37  
 --- стиролу 22, 26, 27, 29 - 35  
 --- ціанідів 105  
 Ацетальні смоли 160  
 Безобривна полімеризація 9  
 Еластоласти 50  
 Епоксидні смоли 124  
 Етиленімін, полімеризація 132  
 Живі полімери  
 --- в аніонній полімеризації 26, 27, 30  
 --- у катіонній полімеризації 69  
 --- у координаційно-йонній полімеризації 151  
 Ізотактичні полімери 46  
 Ініціатори  
 --- аніонної полімеризації 20  
 --- катіонної полімеризації 60  
 Йонна пара 7  
 --- контактна 8  
 --- розділена 8  
 Йонна полімеризація  
 --- альдегідів 89  
 --- ацетону 101  
 --- безобривна 9  
 --- гетероциклів 106  
 --- з швидким ініціюванням 11  
 --- з повільним ініціюванням 13  
 --- з обривом 13  
 --- лактамів 136  
 --- лактонів 134  
 --- циклічних етерів 107, 116  
 --- циклічних силоксанів 141  
 --- циклічних сульфідів 130  
 --- циклофосфазенів 143  
 вплив розчинника 6, 29  
 вплив ініціатора 6, 34  
 Карбаніони 16  
 активність 19  
 стабільність 19  
 Карбокатиони 54  
 ряд активності 57  
 стабільність 56  
 Каталізатори координаційно-йонної полімеризації Циглера-Натта  
 --- гетерогенні 145, 146  
 --- гомогенні 146, 148  
 Катіонна полімеризація  
 --- безобривна 69  
 --- винільових етерів 77  
 --- діазосполук 86  
 --- з ізомеризацією 65  
 --- з кінетичним обривом 72  
 --- ізобутилену 69, 159  
 --- ініціювання 60  
 --- ініціатори 60  
 --- стиролу 72, 73  
 --- тетрагідрофурану 125  
 --- циклічних ацеталів 128  
 Катіон-радикал 62  
 Координаційно-йонна полімеризація  
 --- олефінів 139, 148  
 --- полярних мономерів 147  
 Кополімеризація  
 --- аніонна 53  
 --- катіонна 87  
 Метоній 54  
 Механізм координаційно-йонної полімеризації  
 --- біметалічний 149  
 --- монометалічний 149  
 Олігомерні фотонапівпровідники 121  
 Пентапласт 125  
 Передача ланцюга на полімер з обривом 123  
 Полімеризація з переносом груп 44  
 Подієтлендіолі 112  
 Подієтлен низького тиску 155  
 Поліізобутилен (бутилкаучук) 158  
 Поліізопрен 35

- Поліокс 113  
 Поліпропілен 157  
 Полісилоксани 141  
 Поліформальдегід (поліоксиметилен)  
 дельрин 92, 161  
 целкон 96, 162  
 Поліхлорфосфазени 144  
 Псевдокатіонна полімеризація 73  
 Рівновага полімер-мономер для поліізопрену 26  
 тетрагідрофурану 128  
 Синтези з допомогою  
 --- живих полімерів  
 --- блок-кополімерів 48  
 --- реакційноздатних олігомерів 52  
 --- щеплених полімерів 50  
 Свініціатори (співкаталізатори)  
 катіонної полімеризації 60  
 Стереорегулювання при полімеризації  
 --- аніонній 36, 46  
 --- катіонній 83  
 --- координаційно-йонній 149  
 Тверді полімерні електроліти 114  
 Фототермопластична інформація 122  
 Ціакрин 44  
 Діаметилакрилату полімеризація 44  
 Шостаковського бальзам 78

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3	6.2. Механізм координаційно-йонної полімеризації	140
1. ВСТУП	4	6.3. Кінетика координаційно-йонної полімеризації	141
1.1. Чим відрізняється йонна полімеризація від радикальної	5	6.4. Полімеризація під впливом $\pi$ -алільних комплексів перехідних металів	143
1.2. Кінетичні особливості йонної полімеризації	9	6.5. Полімеризація полярних мономерів у присутності каталізаторів Циглера-Натта	145
2. АНІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ	15	7. ПРОМИСЛОВЕ ВИРОБНИЦТВО ПОЛІМЕРІВ З ДОПОМОГОЮ КООРДИНАЦІЙНО-ЙОННОЇ ТА ЙОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	146
2.1. Початкові дослідження аніонної полімеризації	15	7.1. Поліетилен низького тиску (ПНТ)	146
2.2. Карбаніони та їх властивості	17	7.2. Поліпропілен	147
2.3. Ініціювання аніонної полімеризації	20	7.3. Поліізобутилен (бутилкаучук)	149
2.4. Аніонна полімеризація неполярних мономерів	23	7.4. Полімери та кополімери формальдегіду (ацетальні смоли)	151
2.5. Стереорегулювання при аніонній полімеризації неполярних мономерів	35	ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	154
2.6. Аніонна полімеризація полярних мономерів	38	ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК	156
2.7. Стереорегулювання при аніонній полімеризації полярних мономерів	45		
2.8. Синтези з допомогою "живих" полімерів	47		
2.9. Аніонна кополімеризація	52		
3. КАТІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ	55		
3.1. Властивості карбокатионів	55		
3.2. Шлях становлень сучасних уявлень про катіонну полімеризацію	59		
3.3. Ініціювання і рідкатионів при катіонній полімеризації вінільних мономерів	61		
3.4. Реакції обмеження росту ланцюгів в катіонній полімеризації вінільних мономерів	67		
3.5. Катіонна полімеризація вінілових етерів	75		
3.6. Стереорегулярні полівінілові етери	82		
3.7. Полімеризація діазосполук	84		
3.8. Катіонна кополімеризація вінільних мономерів	85		
4. ЙОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СПЛУК З КРАТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ МІЖ ГЕТЕРОАТОМАМИ	87		
4.1. Полімеризація мономерів з розкриттям карбонільного зв'язку	87		
4.2. Полімеризація мономерів з кратними зв'язками між атомами вуглецю та азоту	100		
5. ЙОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ МОНОМЕРІВ	103		
5.1. Полімеризація циклічних етерів та ацеталів	103		
5.2. Полімеризація циклічних сульфідів	124		
5.3. Полімеризація етиленіміну	126		
5.4. Полімеризація лактонів	127		
5.5. Полімеризація лактамів	129		
5.6. Полімеризація N-карбоксамідридів $\alpha$ -амінокислот (НКА)	132		
5.7. Полімеризація циклічних силоксанів	133		
5.8. Полімеризація циклофосфазенів	135		
6. КООРДИНАЦІЙНО-ЙОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ	137		
6.1. Каталізатори Циглера-Натта	137		

**ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК**

Абкін А.Д. 15	Мортон М. 24
Бафутер С. 23	Натта Дж. 145, 146
Б'єррум Н. 7	Отто М. 159
Бутлеров О.М. 4, 90	Пеплер Д. 75
Вісліценус Й. 77	Плеш П. 73
Вудінг 29	Томас Р. 159
Єніколопан М.С. 93	Фрідель Ш. 4
Каргін В.О. 101	Фуосс Р. 8
Кеннеді Дж. 65	Хіггінсон В. 29
Кракау О. 4	Шварц М. 16, 30, 32
Крафтс Дж. 4	Шленк В. 14
Лебедев С.В. 14	Шостаковський М.Ф. 78
Летор М. 96	Штаудінгер Г. 5, 14, 91
Медведев С.С. 15	Шульц Г. 32

Навчально видання

**ГЕТЬМАНЧУК Юрій Петрович**

**ПОЛІМЕРНА ХІМІЯ  
(4.2. Йонна полімеризація)**

**Підручник**

Редактор Л.Л.Воронцова

Оригінал-макет виготовлено Видавничим центром "Київський університет"



Видавничий центр "Київський університет"  
02017, Київ, бульв. Т. Шевченка, 14, кім. 43, тел. 224-32-22

Підписано до друку 14.08.00 Формат 60x84/16. Внд. № 247.  
Друк офсетний. Наклад 500. Умовн. друк. арк. 16,0.

Зам. № 20-2585