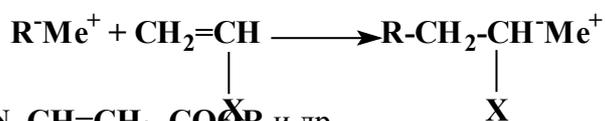
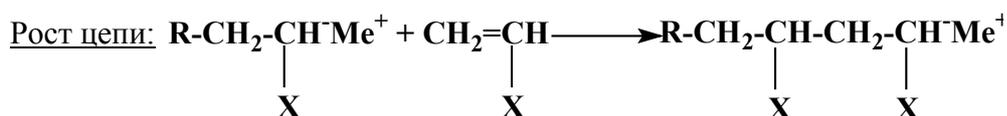


1. Анионная полимеризация. В анионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электроноакцепторные заместители* у двойной связи, например, цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры, и др. Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, лактоны, лактамы, некоторые карбонилсодержащие соединения, например, альдегиды (по связи C=O) и др. *Катализаторами* анионной полимеризации служат *электронодонорные соединения*. Типичными катализаторами служат амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке и в других сольватирующих электроны растворителях типа эфира, металлоорганические соединения щелочных металлов, например, металлалкилы и др.

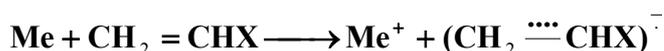
Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:



где: X – C₆H₅, CN, CH=CH₂, COOR и др.



По аналогичному механизму происходит анионная полимеризация, катализируемая щелочными металлами. Различие заключается лишь в том, что на стадии инициирования возникают *анион-радикалы* за счет переноса электрона от металла на молекулу мономера:

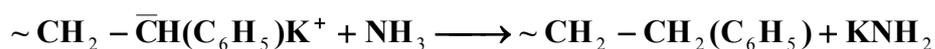


Анион-радикалы быстро рекомбинируют, давая дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:



При анионной полимеризации реакции ограничения роста цепей возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности.

Передача цепи через растворитель протекает, например, при анионной полимеризации стирола, катализируемой раствором калия в жидком аммиаке:



Однако в ряде случаев при анионной полимеризации удается избежать реакций ограничения роста цепи. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы — "живые" цепи, число которых равно числу первоначально введенных молекул катализатора за вычетом прореагировавших с примесями — загрязнениями полимеризационной среды, отравляющими катализатор. В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется только отношением констант скоростей реакций инициирования ($k_{ин}$) и роста (k_p). При $k_{ин} \gg k_p$ для скорости реакции и молекулярной массы выполняются простые соотношения:

$$V_p = k_p [M][I_0] \text{ и } \bar{P}_n = nq \frac{[M_0]}{[I_0]}$$

(29)

где q — степень превращения, $n=1$ или 2 в зависимости от механизма роста цепи в один или два конца, соответственно, а $[M]_0$ и $[I]_0$ — исходные концентрации мономера и инициатора в системе. При $k_{ин} \gg k_p$, т.е. в условиях, когда все цепи начинают расти практически одновременно, возможно образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1.1$).

Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, в значительной степени зависит от природы растворителя, и обычно возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости.

Механизм и кинетические закономерности анионной полимеризации часто, особенно при проведении реакции в неполярных средах, осложнены ассоциацией молекул катализатора и активных центров, ведущих рост цепи.