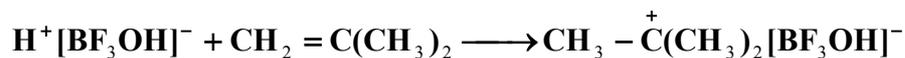


2. Катионная полимеризация. В катионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электронодонорные заместители* у двойной связи, например, изобутилен,  $\alpha$ -метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др.

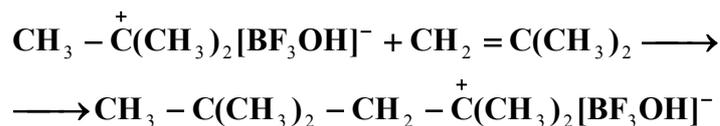
С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию могут вступать некоторые карбонилсодержащие соединения (по связи C=O), например, формальдегид, некоторые гетероциклические мономеры с раскрытием цикла, например, окиси олефинов. *Катализаторами* катионной полимеризации служат *электроноакцепторные* соединения. Типичными катализаторами являются протонные кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса) такие как BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, AlBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и др. При катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса в большинстве случаев необходимы сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты, галогеналкилы, эфиры и др., образующие комплексы с катализаторами.

Инициирование на примере катионной полимеризации изобутилена в присутствии BF<sub>3</sub> и небольших количеств воды (сокатализатора) можно представить следующим образом:  $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ [\text{BF}_3\text{OH}]^-$



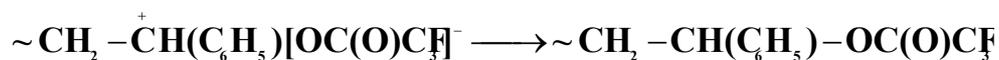
В результате возникает активный катион карбония и соответствующий анион (противоион), который в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару.

Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к катиону:



Обрыв цепи при катионной полимеризации - явление редкое. В отличие от радикальной полимеризации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации имеет первый порядок относительно концентрации активных центров. Для некоторых систем гибель активных центров наступает в

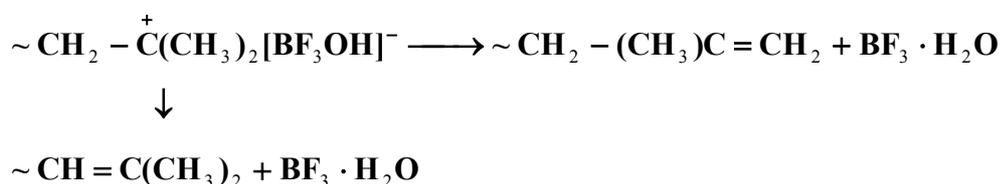
результате взаимодействия макрокатиона с противоионом, либо за счет перехода ионной связи в ковалентную, что наблюдается, например, при полимеризации стирола, катализируемой  $\text{CF}_3\text{COOH}$ :



либо за счет присоединения анионного фрагмента противоиона к растущему карбокатиону:



В системе изобутилен —  $\text{BF}_3$  ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате передачи цепи, которая может осуществляться переносом протона от растущего макроиона к противоиону:



Роль передающего агента может также играть мономер или растворитель. Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{CH}_3^+$  по схеме:



Единой кинетической схемы для описания скорости катионной полимеризации и молекулярных масс получаемых полимеров не существует, поскольку практически каждая конкретная система мономер—катализатор—растворитель характеризуется индивидуальными кинетическими закономерностями. Общим для большинства катионных систем является то, что скорость процесса пропорциональна концентрации катализатора в первой степени, а молекулярная масса не зависит от концентрации катализатора в отличие от радикальной полимеризации. Эти закономерности можно легко понять, рассмотрев следующую кинетическую схему.

Если положить, что реакция инициирования и ограничения цепей при катионной полимеризации происходит согласно приведенным выше уравнениям, и нет передачи цепи на растворитель, то выражения для скоростей соответствующих элементарных стадий имеют вид:

$$\text{Инициирование: } V_{ин} = k_{ин} [I]$$

$$\text{Рост цепи: } V_p = k_p [P_n^+][M]$$

$$\text{Обрыв цепи: } V_o = k_o [P_n^+]$$

$$\text{Передача цепи: } V_n = k_n [P_n^+][M]$$

где  $[I]$  — концентрация катализатора,  $[M]$  — концентрация мономера,  $[P_n^+]$  — концентрация активных центров.

Предположив, что выполняется условие квазистационарности, т.е.  $V_{ин} = V_o$ , получаем для скорости полимеризации:

$$V_p = \frac{k_{ин} k_p}{k_o} [M][I] \quad (30)$$

и для среднечисловой степени полимеризации:

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \frac{V_p}{V_o + V_n} \quad \text{или} \\ \frac{1}{\bar{P}_n} &= \frac{k_o}{k_p [M]} + \frac{k_n}{k_p} \end{aligned} \quad (31)$$

Из этих соотношений следует, что скорость полимеризации пропорциональна  $[I]$ , а молекулярная масса образующегося полимера от  $[I]$  не зависит.

Суммарная энергия активации процесса равна  $E_{общ} = E_{ин} + E_p - E_o$ . Энергия активации обрыва цепи  $E_o$ , происходящего, например, по рассмотренным выше реакциям, нередко может оказаться больше, чем сумма  $E_{ин} + E_p$ , тогда  $E_{общ} < 0$ , т.е. скорость реакции и молекулярная масса возрастают при понижении температуры в отличие от радикальной полимеризации. Такое, в частности, наблюдается при катионной полимеризации изобутилена.

Влияние среды в ионной полимеризации сводится в основном к стабилизации тех или иных форм образующихся ионизованных составляющих активного центра и к изменению реакционной способности активных центров. Стабилизация заряженных активных центров молекулами растворителя существенна при самом их возникновении, поскольку при этом компенсируются энергетические потери на гетеролитический разрыв химических связей при образовании иницирующих ионов. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет влияния полярности среды, специфической сольватации, сокаталитического действия растворителя. В катионной полимеризации среди

этих факторов доминирующим является полярность среды. Обычно, при увеличении полярности среды катионной полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера возрастают. Так при полимеризации, в системе стирол— $\text{SnCl}_4$ —растворитель скорость реакции возрастает примерно в 100 раз, а молекулярная масса — в 5 раз при переходе от бензола ( $\epsilon = 2,3$ ) к нитробензолу ( $\epsilon = 36$ ).

В ряде случаев решающую роль играет не только полярность растворителя, но и его сольватирующая способность. Молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами возбудителя, могут сильно изменить, а в некоторых случаях совершенно подавить его активность. Так, о-нитротолуол и этиловый спирт имеют близкую диэлектрическую проницаемость, однако в среде спирта, в отличие от реакции в о-нитротолуоле катионная полимеризация не идет.