

3. Ионная сополимеризация. В катионной и анионной сополимеризации относительные активности мономеров часто очень сильно отличаются от таковых для радикальной сополимеризации. Поэтому при одинаковом соотношении сомономеров в смеси в зависимости от типа сополимеризации, могут быть получены сополимеры, резко различные по составу (табл.5).

Таблица 5. Влияние механизма реакции на состав продукта сополимеризации эквимольной смеси стирола с метилметакрилатом

Катализатор	Тип полимеризации	Содержание стирола в сополимере, %
SnCl ₄	Катионная	99
Na	Анионная	<1
Пероксид бензоила	Радикальная	≈ 50

Изучение зависимости состава сополимера от природы катализатора дает полезные сведения о механизме реакции. В отличие от радикальной сополимеризации, состав сополимеров, образующихся при катионной и анионной сополимеризации, зависит от природы растворителя. Особенно сильно эта зависимость проявляется при анионной сополимеризации. Состав сополимеров зависит также от природы противоиона.

При ионной полимеризации и сополимеризации в ряде случаев важную роль играет комплексообразование между активным центром и молекулой мономера, предшествующее включению последней в растущую цепь. Продолжительность жизни такого комплекса (т.е. время с момента его образования до включения очередной молекулы мономера в состав макромолекулы) может значительно превышать продолжительность жизни переходного состояния в обычных цепных реакциях (10^{-13} сек.), т.е. промежуточные комплексы могут оказаться достаточно стабильным. В таких случаях ионную полимеризацию или сополимеризацию называют координационно-ионной.

Условия комплексообразования, состав и строение комплексов зависят от природы растворителя. Возможно, что с этим связана одна из важных причин влияния растворителя на состав сополимеров. По механизму координационно-ионной полимеризации протекают многие процессы стереоспецифической полимеризации (см. ниже).