

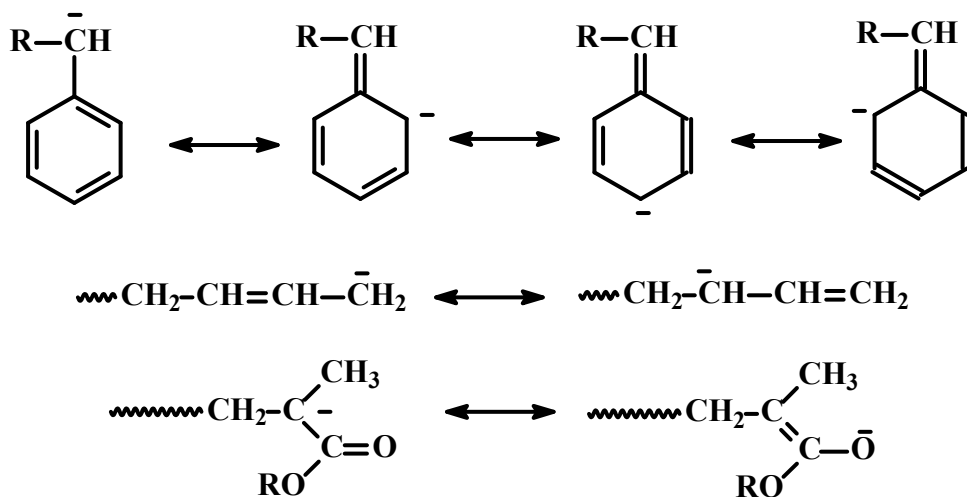
1. Ανιοντικός Πολυμερισμός

1.1. Γενικά

Ο έλεγχος της μακρομοριακής δομής έχει αποκτήσει εξαιρετικό ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον αυτό προέρχεται αφενός μεν από τη διερεύνηση των σχέσεων που συνδέουν τη μακρομοριακή δομή και τις ιδιότητες των πολυμερών σε διάλυμα και σε στερεή κατάσταση, αφετέρου δε από τη συνειδητοποίηση, ότι η αλλαγή της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με νέες φυσικοχημικές ή / και μηχανικές ιδιότητες.

Οι τεχνικές «ζωντανού» πολυμερισμού, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη αντιδράσεων τερματισμού οδηγούν στη σύνθεση προϊόντων με καλό έλεγχο της μακρομοριακής δομής, στενή κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλη ομοιογένεια σύστασης. Κυρίαρχη θέση στον τομέα αυτό κατέχει ο ανιοντικός πολυμερισμός με τη βοήθεια του οποίου έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση πρότυπων πολυμερών εξαιρετικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

Ανιοντικός πολυμερισμός είναι εκείνο το είδος πολυμερισμού στον οποίο συμμετέχουν μονομερή που σταθεροποιούν αρνητικό φορτίο στο μόριό τους. Τα μονομερή αυτά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: Στην πρώτη είναι ολεφίνες που έχουν υποκαταστάτες που σταθεροποιούν αρνητικό φορτίο (καρβανιόντα) μέσω δομών συντονισμού, και συνήθως είναι άπολα μονομερή όπως στυρένιο, βουταδιένιο, ισοπρένιο, αλλά και πολικά μονομερή όπως βινυλοπυριδίνη, ακρυλικά μονομερή βουταδιένιο και βινυλοκετόνες. Βινυλικά μονομερή με πολικούς υποκαταστάτες δεν μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό, επειδή η μεγάλη δραστηριότητα των καρβοκατιόντων που χρησιμοποιούνται σαν απαρχητές δίνει αντιδράσεις τερματισμού με τους πολικούς υποκαταστάτες. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα κυκλικά μονομερή όπως το αιθυλενοξείδιο, οι κυκλοσιλοξάνες, λακτόνες και λακτάμες.



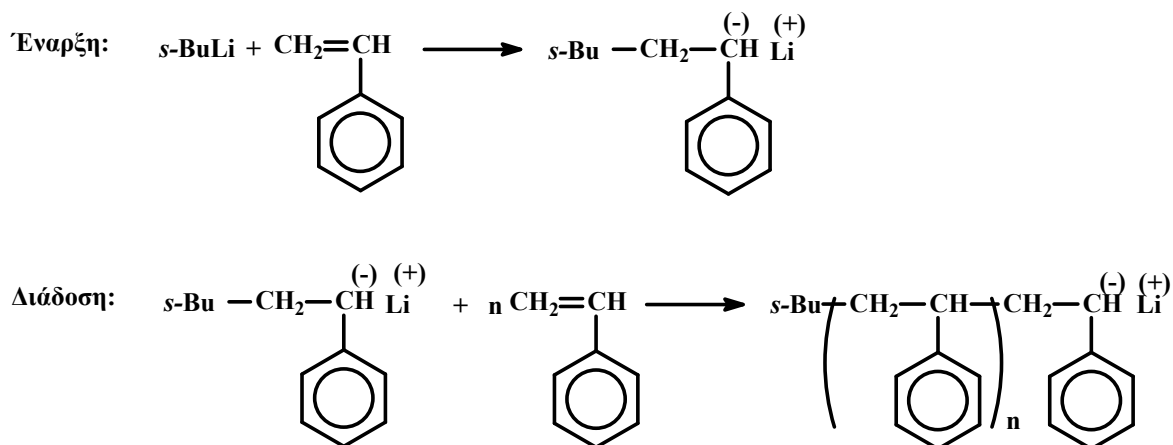
Σχήμα 1.1. Δομές συντονισμού στυρενικών, διενικών και μεθακρυλικών καρβανιόντων

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί ίσως τον πιο διαδεδομένο και περισσότερο μελετημένο τρόπο «ζωντανού» πολυμερισμού. Ανήκει στην κατηγορία των αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού και πραγματοποιείται με την προσθήκη μονομερών σε ενεργά κέντρα που φέρουν μερικό ή ολικό αρνητικό φορτίο. Ο ζωντανός του χαρακτήρας αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τον Ziegler το 1934 αλλά το όνομα «ζωντανός» προήρθε από τον Szwarc το 1954. Ο Szwarc απέδειξε ότι η προσθήκη στυρενίου στο μακρομόριο, που λαμβάνεται από πολυμερισμό στυρενίου με ναφθαλίλιο και νάτριο, αυξάνει το μοριακό του βάρος.

Για να χαρακτηριστεί ένας πολυμερισμός σαν «ζωντανός», θα πρέπει να ικανοποιούνται όλα τα παρακάτω κριτήρια:

1. Πλήρης πολυμερισμός του μονομερούς,
2. Γραμμικότητα του μοριακού βάρους με την απόδοση του πολυμερισμού,
3. Στοιχειομετρικός έλεγχος του μοριακού βάρους
4. Μικρή κατανομή μοριακών βαρών
5. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με την διαδοχική προσθήκη μονομερών.

Το κύριο χαρακτηριστικό του ανιοντικού πολυμερισμού είναι η έλλειψη του σταδίου τερματισμού. Αποτελείται από δυο στάδια: α) το στάδιο της έναρξης και β) το στάδιο της διάδοσης. Τα στάδια αυτά για τον πολυμερισμό π.χ. του στυρενίου με απαραίτητη δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) φαίνονται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου με απαρχητή δευτεροταγές βουτυλλίθιο (*sec*-BuLi)

Στην περίπτωση που το στάδιο της έναρξης είναι πολύ γρηγορότερο από το στάδιο της διάδοσης, προκύπτουν ομοπολυμερή και συμπολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Κατά συνέπεια, το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών που προκύπτουν είναι ελεγχόμενο και προκαθορίζεται με ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή, σύμφωνα με τη σχέση (1.1):

$$\overline{M}_n = \frac{g^r_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}} \quad (1.1)$$

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού ($I < 1,1$) εξασφαλίζεται από τη μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης ως προς την ταχύτητα διάδοσης. Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς σε ένα ορισμένο διαλύτη παίζει το ίδιο το μονομερές, ο απαρχητής που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και η επιλογή του διαλύτη. Ο απαρχητής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη δραστικότητα του μονομερούς σε πυρηνόφιλη προσβολή. Το στυρένιο και τα διένια δε σταθεροποιούν έντονα το αρνητικό φορτίο γιατί έχουν σχετικά ασθενείς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και απαιτούν ένα πολύ ισχυρό πυρηνόφιλο, όπως είναι τα αλκυλοκαρβανιόντα. Άλλα μονομερή όπως π.χ. οι μεθακρυλικοί εστέρες έχουν ισχυρούς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να μπορούν να πολυμεριστούν από ασθενέστερα πυρηνόφιλα, όπως π.χ. τα αλκοξειδικά ανιόντα και το ανιόν του 1,1-διφαινυλο-εξυλλοιθίου.

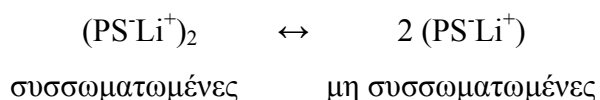
1.2. Ιδιότητες Καρβανιόντων.

Οι οργανολιθιακές ενώσεις αποτελούν μερικούς από τους πιο συνηθισμένους απαρχητές για τον πολυμερισμό στυρενίου και διενίων, λόγω κυρίως και της διαλυτότητάς τους στους υδρογονοανθρακικούς διαλύτες που είναι οι διαλύτες πολυμερισμού των περισσότερων μη πολικών μονομερών. Οι οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα συσσωματώματα. Όσο μικρότερος είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης του απαρχητή τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστηρότητά του. Η δομή του οργανολιθιακού απαρχητή επηρεάζει το βαθμό συσσωμάτωσής του. Έτσι οι μη παρεμποδισμένης ευθύγραμμης αλυσίδας οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες εξαμερικά συσσωματώματα, ενώ οι διακλαδισμένοι στον α- ή β- άνθρακα σχηματίζουν τετραμερικά. Παρακάτω δίνεται η σειρά δραστηρότητας οργανολιθιακών απαρχητών για τον πολυμερισμό διενίων σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες και σε παρένθεση ο βαθμός συσσωμάτωσής τους.

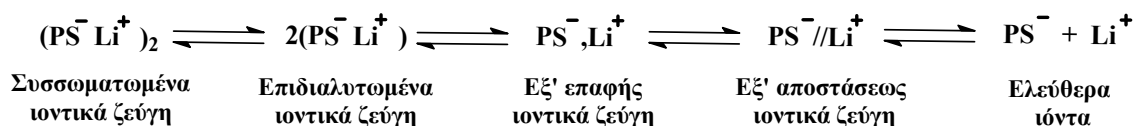
Μεθυλολίθιο (2) > δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) (4) > ισοπροπυλολίθιο (*i*-PrLi) (4-6) > τεταρτοταγές βουτυλολίθιο (*t*-BuLi) (4) > κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) (6)

Για τον πολυμερισμό στυρενίου σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες η σειρά δραστηρότητας είναι η ίδια, εκτός από μια εναλλαγή που παρατηρείται στη σειρά δραστηρότητας των 2 τελευταίων οργανολιθιακών απαρχητών (*n*-BuLi > *t*-BuLi). Ο βαθμός συσσωμάτωσης μειώνεται με: α) μείωση της συγκέντρωσης, β) αύξηση της θερμοκρασίας, γ) χρήση ισχυρότερων διαλυτών (π.χ. οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ισχυρότεροι από τους αλειφατικούς).

Κατά τη διάρκεια της διάδοσης οι αρνητικά φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες με το αντισταθμιστικό κατιόν του λιθίου σχηματίζουν και αυτές συσσωματώματα. Έχει βρεθεί ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε αρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονοανθρακικούς διαλύτες είναι 2. Έτσι στο στάδιο της διάδοσης έχουμε ουσιαστικά μια ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμένων και των μη συσσωματωμένων ελεύθερων πολυμερικών αλυσίδων, όπως φαίνεται παρακάτω:



Από αυτές τις μορφές των πολυμερικών αλυσίδων μόνο οι μη συσσωματωμένες πολυμερικές αλυσίδες είναι δραστικές και μπορούν να συνεχίσουν τον πολυμερισμό. Η παρουσία όμως πολικών μέσων οδηγεί σε μείωση του βαθμού συσσωμάτωσης, τόσο του οργανολιθιακού απαρχητή, όσο και των ζωντανών πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε τετραϋδροφουράνιο βρέθηκε πειραματικά ότι μειώνεται από δυο σε ένα. Όπως όμως προαναφέρθηκε, οι συσσωματωμένες πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται σε ισορροπία με τις μη συσσωματωμένες, σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Παρουσία όμως μικρής ποσότητας πολικών συστατικών η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα μη συσσωματωμένα (επιδιαλυτωμένα) ιοντικά ζεύγη (PS^-Li^+). Σε πολικούς διαλύτες τα ιοντικά ζεύγη μπορούν να υπάρξουν με δυο μορφές. Τα εξ' επαφής ιοντικά ζεύγη, όπου τα ιόντα είναι σε άμεση επαφή χωρίς να παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη (PS^-Li^+), και τα ιοντικά ζεύγη, που βρίσκονται σε κάποια απόσταση μεταξύ τους ($PS^-//Li^+$) επειδή υπάρχουν μόρια διαλύτη ανάμεσά τους. Οι μορφές των συσσωματωμένων και των επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών που προαναφέρθηκαν, φαίνονται για την περίπτωση του πολυστυρενίου, στο Σχήμα 1.3.



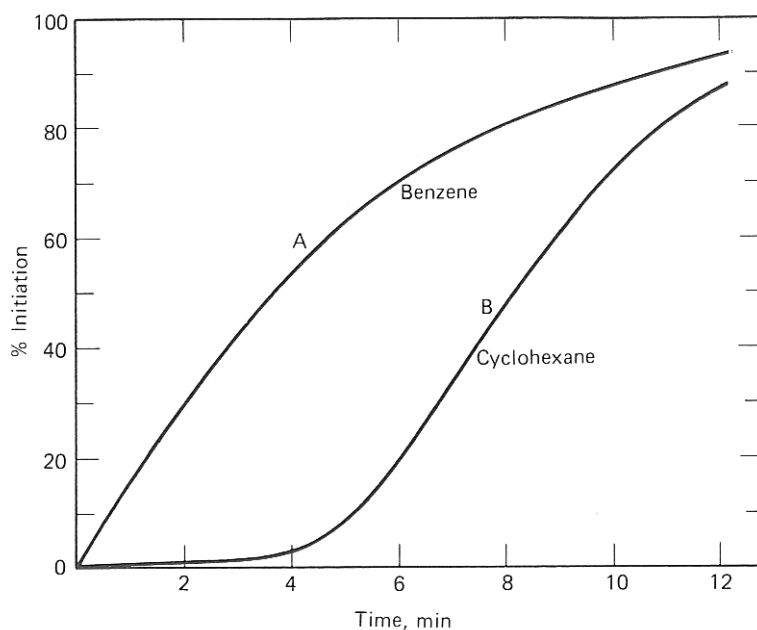
Σχήμα 1.3. Μορφές συσσωματωμένων και επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών πολυστυρενίου - λιθίου παρουσία πολικών συστατικών

Κάθε ένα από αυτά τα σωματίδια ανάλογα με τις συνθήκες θεωρείται ενεργό κέντρο και μπορεί να δώσει πολυμερισμό. Τα ελεύθερα ιόντα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, είναι εξαιρετικά δραστικά, αυξάνοντας δραματικά την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού. Παρουσία πολικών συστατικών οι ισορροπίες μετατοπίζονται προς τα δεξιά, οπότε παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ιόντων, άρα και δραματική αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού. Έχει βρεθεί ότι για τον πολυμερισμό του στυρενίου με αντισταθμιστικό ιόν Li , σε

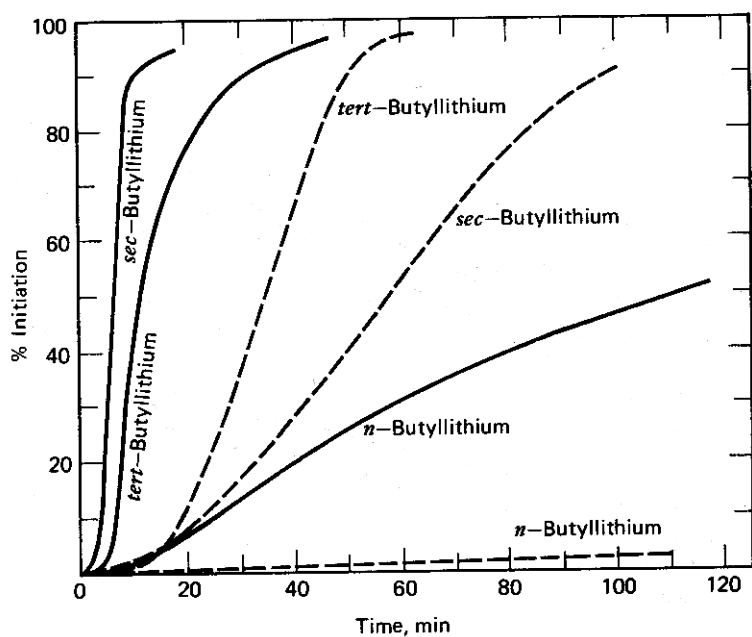
THF στους 25 °C, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι $65\ 000\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ενώ για τα ιοντικά ζεύγη είναι $200\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$. Για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου στις ίδιες συνθήκες, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι $28\ 000\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ και $0,20\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ για τα ιοντικά ζεύγη. Οι τιμές αυτές είναι σαφώς μικρότερες από τις αντίστοιχες του στυρενίου λόγω του μεγαλύτερου απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου στο ανιόν του τελευταίου. Μεγαλύτερος απεντοπισμός του φορτίου σημαίνει ασθενέστερη έλξη (Coulomb) και συνεπώς μεγαλύτερη ευχέρεια του διαλύτη να επιδιαλυτώσει τα ιόντα και να οδηγηθεί η ισορροπία προς τα ελεύθερα ιόντα.

1.3. Κινητική Πολυμερισμού μη Πολικών Μονομερών σε Άπολους Διαλύτες, με Αλκυλολιθιακούς Απαρχητές

Οι πιο κοινοί απαρχητές που χρησιμοποιούνται είναι το κανονικό, δευτεροταγές και τριτοταγές βουτυλολίθιο. Οι ταχύτητες έναρξης του πολυμερισμού άπολων μονομερών όπως το στυρένιο και το ισοπρένιο εξαρτάται τόσο από το είδος του διαλύτη όσο και από το είδος του ανιόντος, δηλαδή εάν είναι πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές. Στο σχήμα 1.4. φαίνεται η επίδραση του διαλύτη στην έναρξη πολυμερισμού του στυρενίου, ενώ στο σχήμα 1.5. φαίνεται η επίδραση του είδους του καρβανιόντος. Η διαφορετική συμπεριφορά αποδίδεται στον διαφορετικό βαθμό συσσωμάτωσης σε κάθε περίπτωση. Όσο λιγότερο πολικός ο διαλύτης (κυκλοεξάνιο) και λιγότερο υποκατεστημένο το άτομο του άνθρακα του καρβανιόντος, τόσο μεγαλύτερη η συσσωμάτωση, και κατά συνέπεια μικρότερη η ταχύτητα έναρξης.



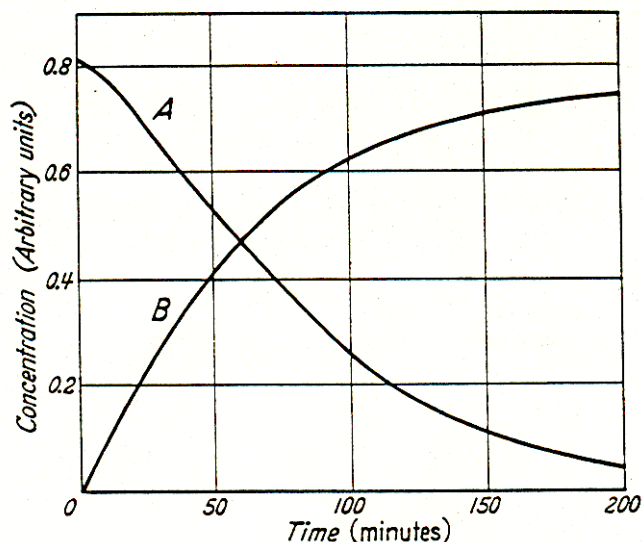
Σχήμα 1.4. Επίδραση του διαλύτη στην ταχύτητα έναρξης του στυρενίου με *n*-βουτυλολίθιο



Σχήμα 1.5. Επίδραση της υποκατάστασης του καρβανιόντος στην ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού στυρενίου (—) και του ισοπρενίου (- - -).

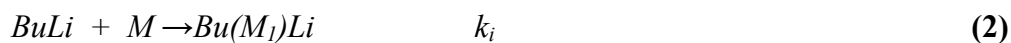
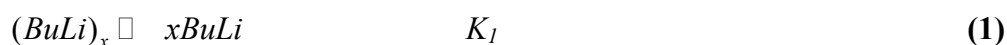
1.4. Κινητική Ανιοντικού Πολυμερισμού: Πολυμερισμός Στυρενίου με n-Βουτυλολίθιο σε Βενζόλιο.

Η κινητική του πολυμερισμού στυρενίου παρακολούθηθηκε φασματοφωτομετρικά, αφού το ανιόν του στυρυλολιθίου απορροφάει στα 334 nm, ενώ το μονομερές απορροφάει στα 291 nm. Ένα τυπικό παράδειγμα δίνεται στο σχήμα 1.6. όπου χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις απαρχητή. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η δημιουργία των ιόντων στυρυλολιθίου, που αυξάνεται συνέχεια, με την ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης του μονομερούς. Πειράματα αυτού του τύπου θα πρέπει να γίνουν για διαφορετικές αναλογίες απαρχητή προς μονομερές, ούτως ώστε να προκύψουν οι βαθμοί των εξισώσεων και για τα δύο στάδια, την έναρξη και την διάδοση.

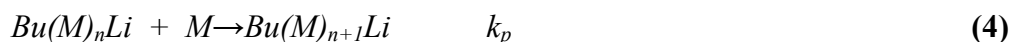
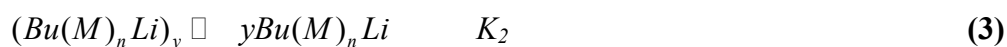


Σχήμα 1.6. Κινητική μελέτη της δημιουργίας στυρυλολιθίου (B) και ταυτόχρονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονομερούς (A)

Η διαδικασία της έναρξης περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, μία η διάσπαση των συσσωματωμάτων του απαρχητή και μία της αντίδρασης με το μονομερές:



Η διαδικασία της διάδοσης περιλαμβάνει και αυτή δύο αντιδράσεις, μία της διάσπασης των συσσωματωμάτων του στυρυλολιθίου και μία της αντίδρασης διάδοσης:



Όπου BuLi το βουτυλολίθιο, K_1 και K_2 οι σταθερές διάσπασης των συσσωματωμάτων του απαρχητή και του στυρυλολιθίου, αντίστοιχα, x , n οι βαθμοί συσσωμάτωσης του απαρχητή και των καρβανιόντων των μονομερών, αντίστοιχα, καθώς και k_i και k_p οι σταθερές έναρξης και διάδοσης, αντίστοιχα.

Οι εξισώσεις της κινητικής της έναρξης, από την εξίσωση (2) είναι:

$$\text{Έναρξη: } -\frac{d[BuLi]}{dt} = k_i[BuLi]^{1,0}[M]^{1,0} \quad (5)$$

Όμως από την εξίσωση (1) ισχύει: $K_1 = \frac{[BuLi]^x}{[(BuLi)_x]}$ (6), και η (5) γίνεται:

$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_i K_1^{1/x} [(BuLi)_x]^{1/x} [M]^{1,0}, \text{ και αντικαθιστώντας το } k_1 = k_i K_1^{1/x}$$

γίνεται:

$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_1 [(BuLi)_x]^{1/x} [M]^{1,0} \quad (7)$$

Κατά παρόμοιο τρόπο έχουμε και για την διάδοση:

$$\text{Διάδοση: } -\frac{d[M]}{dt} = k_p [Bu(M)_nLi]^{1,0} [M]^{1,0} \quad (8)$$

Όμως από την (3) ισχύει: $K_2 = \frac{[Bu(M)_nLi]^y}{[(Bu(M)_nLi)_y]}$ (9), και έτσι η (8) γίνεται:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p K_2^{1/y} [(Bu(M)_nLi)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \quad (10)$$

Όπου $[(Bu(M)_nLi)_y]$ είναι η συγκέντρωση του συνόλου των ενεργών κέντρων, που ισούται με την συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του απαρχητή, αφού ο ανιοντικός πολυμερισμός δεν έχει το στάδιο του τερματισμού.

Στην (10), εάν αντικαταστήσουμε το $k_2 = k_p K_2^{1/y}$ η (10) μετασχηματίζεται τελικά στην:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \quad (11)$$

Με βάση την εξίσωση (11), ο βαθμός συσσωμάτωσης μπορεί να προσδιοριστεί κάνοντας κινητικές μελέτες πολυμερισμού συγκεκριμένου μονομερούς για διαφορετικές αναλογίες συγκέντρωσης μονομερούς προς απαρχητή. Με βάση την εξίσωση (11), το διάγραμμα του

$$\log \left[\frac{1}{[M]} \frac{dM}{dt} \right] = f([BuLi]) \quad (12)$$

Θα έχει σαν κλίση το $1/y$, όπου y ο βαθμός συσσωμάτωσης του ενεργού κέντρου.

1.5. Υπολογισμός Χρόνου Ημιζωής

Σαν χρόνος ημιζωής ορίζεται ο χρόνος ο οποίος απαιτείται να περάσει, έτσι ώστε η ποσότητα του αντιδρώντος συστατικού (μονομερούς) να μειωθεί στο μισό της αρχικής τιμής.

Από την (11) προκύπτει:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \Rightarrow$$

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} dt \Rightarrow$$

$$\ln[M] = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} t + c, \quad (13)$$

$$\text{και για } t=0, [Li]=0 \Rightarrow c = \ln[M]_o \quad (14)$$

$$(13), (14) \Rightarrow \ln[M] - \ln[M]_o = k_2 t [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} \Rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{[M]}{[M]_o} \right) = [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} k_2 t, [(Bu(M)_n Li)_y] = [Li] \Rightarrow$$

$$[M] = [M]_o e^{k_2 t [Li]^{1/y}} \text{ και όταν } [M] = [M]_o / 2 \text{ τότε}$$

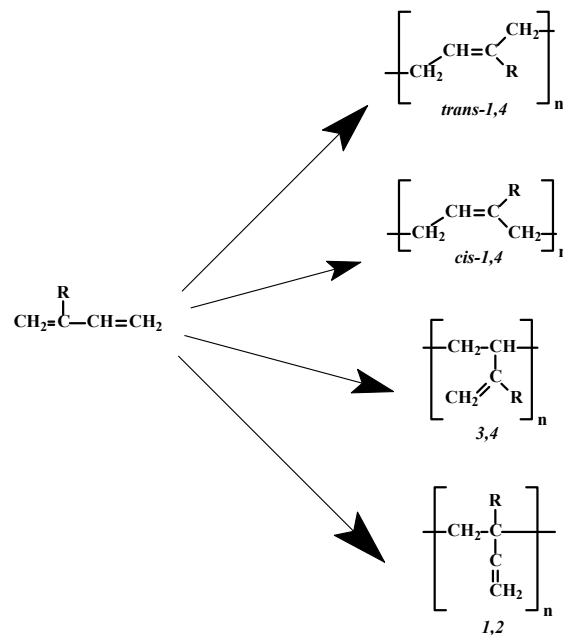
$$[M]_o / 2 = [M]_o e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$$

$$1/2 = e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2 [Li]^{1/y}}$$

1.6. Στερεοειδικότητα κατά τον Πολυμερισμό Διενίων.

Το βιομηχανικό ενδιαφέρον για τον ανιοντικό πολυμερισμό ξεκίνησε όταν βρέθηκε ότι πολυισοπρένιο με υψηλό ποσοστό cis-1,4 που είναι το φυσικό καουτσούκ, μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας αλκυλολιθιακούς απαρχητές σε μη πολικούς διαλύτες. Ο πολυμερισμός διενίων μπορεί να δώσει τις παρακάτω 4 διαφορετικές δομές του σχήματος 1.7.:



Σχήμα 1.7. Πιθανές δομές από τον πολυμερισμό διενίων.

Στην περίπτωση του βουταδιενίου, το R είναι H και οι δομές 3,4 και 1,2 είναι ισοδύναμες. Όλα τα διένια όπως το βουταδιένιο, ισοπρένιο, το 2,3-διμεθυλοβουταδιένιο, και 1,3-πενταδιένιο δίνουν πολυμερή με μεγάλη περιεκτικότητα σε cis-1,4 δομές, όταν πολυμερίζονται σε άπολους διαλύτες με οργανολιθιακά σαν απαρχητές. Υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά με άλλα μέταλλα των

αλκαλίων παράγουν πολυμερή με μεγάλο ποσοστό σε βινυλικές πλευρικές ομάδες. Όταν ο πολυμερισμός γίνει σε πολικούς διαλύτες όπως διοξάνιο και τετραυδροφουράνιο, τότε το ποσοστό των βινυλικών μονομερικών μονάδων είναι σημαντικά αυξημένο (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Μικροδομές διενικών πολυμερών σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες

Polymerization conditions Monomer, solvent, initiator	M_w/M_n^b	Microstructure			
		cis	trans	1,2	3,4
butadiene, hexane, Li ⁺ , at 20°C	5×10^4	0.68	0.28	0.04	NA ^c
butadiene, hexane, Li ⁺ , at 20°C	17	0.30	0.62	0.08	NA
butadiene, tetrahydrofuran ^d , Li ⁺ , at 0°C		0.06	0.06	0.88	NA
butadiene, tetrahydrofuran, Li ⁺ , at -78°C		~0	0.08	0.92	NA
butadiene, tetrahydrofuran, Na ⁺ , at 0°C		0.06	0.14	0.80	NA
butadiene, tetrahydrofuran, K ⁺ , at 0 or -78°C		0.05	0.28	0.67	NA
butadiene, diethyl ether, Li ⁺ , at 0°C		0.08	0.19	0.75	NA
butadiene, diethyl ether, K ⁺ , at 0°C		0.11	0.34	0.55	NA
isoprene, cyclohexane, Li ⁺ , at 30°C	$>5 \times 10^4$	0.94	0.01		0.05
isoprene, cyclohexane, Li ⁺ , at 30°C	15	0.76	0.19		0.05
isoprene, tetrahydrofuran, Li ⁺ , at 30°C			0.12	0.29	0.59
isoprene, diethyl ether, Li ⁺ , at 20°C		0.35		0.13	0.52
isoprene, diethyl ether, K ⁺ , at 20°C		0.38		0.20	0.42
isoprene, diethyl ether, Cs ⁺ , at 20°C		0.52		0.16	0.32

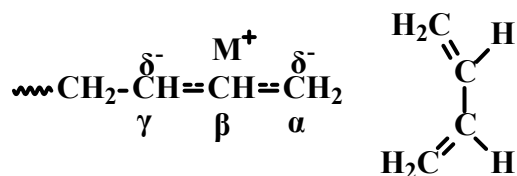
^a Refs. 9 and 53.

^b For Li⁺ initiation in nonpolar solvents, the microstructure depends on the monomer-initiator ratio (M_w/M_n).

^c NA = not applicable.

^d The tetrahydrofuran data refers to the ion pair only, ie, for systems in which the free anion contribution was suppressed by boride salt addition. The free anion in butadiene polymerization in tetrahydrofuran produces a polymer of microstructure close to that of the sodium ion pair. In isoprene polymerization in tetrahydrofuran at 30°C, the microstructure is 31% 1,2, 47% 3,4, and 22% trans under the same conditions.

Η προτίμηση των πολυμερισμών που γίνονται σε άπολο περιβάλλον με οργανολιθιακούς απαρχητές να δίνουν δομές 1,4, οφείλεται στον χαρακτήρα του δεσμού C-Li ο οποίος έχει ομοιοπολικά χαρακτηριστικά. Το λίθιο είναι ένα μέταλλο με μικρή διάμετρο, και η απόσταση του δεσμού είναι περίπου ίση με την απόσταση των ομοιοπολικών δεσμών, όχι των ετεροπολικών δεσμών όπως παρουσιάζεται στα μεγαλύτερα μέταλλα των αλκαλίων. Κατά συνέπεια είναι εντοπισμένο στον τελευταίο άνθρακα (α) της μακρομοριακής αλυσίδας. Είναι κοινά αποδεκτό ότι το μονομερές σε άπολο περιβάλλον, όταν πλησιάσει στο ενεργό κέντρο παίρνει την διαμόρφωση cis (σχήμα 1.8.), και κατά συνέπεια τα πολυμερή που παράγονται υπό αυτές τις συνθήκες είναι κυρίως cis-1,4.



Σχήμα 1.8. Εισαγωγή μονομερούς στην πολυμερική αλυσίδα.

Φάσματα NMR σε ζωντανά συστήματα έδειξε ότι σε πολικό περιβάλλον υπάρχει απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου μεταξύ του άνθρακα α και γ. Ανάλογα με την δομή και την πολικότητα του πολικού συστατικού, το αρνητικό φορτίο είναι περισσότερο ή λιγότερο εντοπισμένο στον άνθρακα γ, και κατά συνέπεια προκύπτει και το αντίστοιχο ποσοστό βινυλικής δομής.

Η παρουσία των πολικών διαλυτών στο σύστημα πολυμερισμού δεν αυξάνει μόνο το ποσοστό των βινυλικών μονομερικών μονάδων, αλλά και το ποσοστό των trans ισομερών έναντι των cis στην μικροδομή 1,4. Έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι το ενεργό κέντρο υπάρχει σε μορφή cis και trans. Όταν βρεθεί σε ισορροπία σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες, παίρνει κυρίως την μορφή trans, αφού αυτή ευνοείται ενεργειακά. Την στιγμή της αντίδρασης η εισαγωγή του μονομερούς γίνεται με μορφή cis. Μετά, εξαρτάται από τις ταχύτητες διάδοσης και ισομερίωσης από cis σε trans εάν θα παραμείνει το ενεργό κέντρο με την cis δομή ή θα μετατραπεί σε trans. Παρουσία των πολικών διαλυτών η ταχύτητα ισομερίωσης είναι μεγαλύτερη της ταχύτητας διάδοσης, με συνέπεια η μικροδομή που να κυριαρχεί να είναι η trans.

Στην περίπτωση υποκατεστημένων διενίων όπως το ισοπρένιο, το ενεργό κέντρο είναι με την δομή 4,1 και όχι με την μορφή 1,4 (σχήμα 1.9.). Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός κατά το οποίο παρουσία πολικών διαλυτών η μικροδομή που προκύπτει είναι η 3,4 και όχι η 1,2 η οποία θα αναμενόταν εάν το ενεργό κέντρο είχε την δομή 1,4.



Σχήμα 1.9. Δομές 4,1 και 1,4 των ενεργών κέντρων διενικών μονομερών.