

УДК 541.64 : 542.952

© 1992 г.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ерусалимский Б.Л.

Обсуждены результаты оригинальных исследований по механизму образования макромолекул в ионных системах. К ним относятся полимеризация с участием карбкатионных живущих цепей, катионные процессы, протекающие через стадию активации мономера, анионная полимеризация, инициированная алюмо- и цинкпорфиринаами, полимеризация с переносом групп и полимеризация олефинов под действием гомогенных катализаторов Циглера – Натта, отличающихся высокой активностью.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	139
II. Катионные процессы	139
III. Анионные процессы	149
IV. Процессы, инициированные катализаторами Циглера – Натта	154

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие существенно расширился круг агентов, способных инициировать процессы ионной полимеризации различных мономеров. Многие агенты успешно используются для решения важных практических задач, например, при получении новых полимеров, упрощении условий синтеза узкодисперсных макромолекул, разработке высокоэффективных процессов полимеризации. Обнаруженные особенности оригинальных инициирующих систем заметно повлияли на известные представления о механизме образования макромолекул в процессах ионного типа. Основное внимание в настоящем обзоре уделено именно этому вопросу. Целесообразность его обсуждения обусловлена тем обстоятельством, что направления исследований, о которых речь пойдет ниже, пока не отражены в отечественной обобщающей литературе.

II. КАТИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. Механизмы катионных процессов

Сопоставление практической значимости результатов, характерных для катионной и анионной полимеризации, часто показывало большое преимущество последних. Это связывали главным образом с возможностью синтеза разнообразных блок- и мультиблоксополимеров с широко регулируемым комплексом физико-механических свойств в анионных, но не в катионных системах. Появление новых катионных инициаторов существенно изменило эту ситуацию в последние годы; теперь подобное противопоставление утратило прежний смысл.

Напомним, что при сравнении катионной и анионной полимеризации было принято подчеркивать резкое различие в стабильности активных центров (АЦ). Специфические черты полимеризации под действием

анионных АЦ следующие: линейное возрастание молекулярной массы (ММ) полимеров с конверсией, узкое молекулярно-массовое распределение (ММР). Эти черты, известные для ряда конкретных процессов, долгое время считали недостижимыми для АЦ катионного типа. Исследования последних лет привели к пересмотру этого представления. Основанием для этого послужили работы Кеннеди и сотр., явившиеся развитием прежних исследований тех же авторов, сосредоточенных на так называемых «квазиживущих» цепях. Результаты этих исследований рассмотрены в обзоре [1]. Здесь ограничимся следующим замечанием: отличительные черты процессов полимеризации с участием квазиживущих цепей обусловлены медленным дозированием мономера в реакционную смесь ($3-5 \cdot 10^{-3}$ моль/мин); такой прием приводит к существенному сужению ММР по сравнению с полимеризацией в обычных условиях. Например в случае *n*-трет-бутилстиrolа и использования инициирующей системы хлорид бора—кумилхлорид в дихлорметане при -50°C и конверсии 100% отношения M_w/M_n составили 6,53 и 1,38 соответственно при единовременном и постепенном введении мономера.

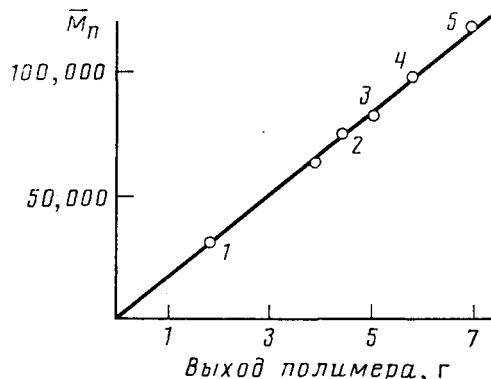
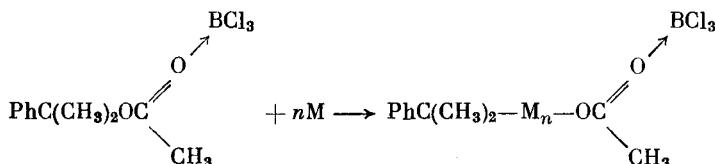
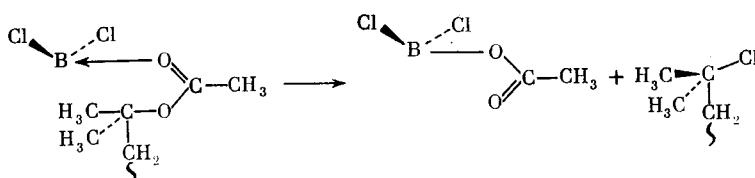


Рис. 1. Полимеризация изобутилена под действием системы диметокси-*n*-дикумил (ДМДК) — TiCl_4 в смешанном растворителе $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_{14}$ (40 : 60 по объему) при -80°C [9]. Концентрация, моль/л: $\text{TiCl}_4 1 \cdot 10^{-3}$, ДМДК $6,4 \cdot 10^{-5}$; общий объем 25 мл; конверсия 100%; значения M_w/M_n : 1 — 1,11; 2 — 1,10; 3 — 1,17; 4 — 1,10; 5 — 1,09

Специфика, присущая росту живущих цепей, была обнаружена при использовании инициирующих систем, включающих кислоты Льюиса в комбинации с простыми или сложными эфирами кумильного ряда [2—25]. В качестве компонентов этих систем чаще всего использовали хлорид бора и кумилацетат (КА) или метилкумиловый эфир. Для полимеризации такого рода типично образование полимеров с значением M_w/M_n , близким к 1,1, наряду с сохранением линейной зависимости M_n от степени конверсии вплоть до 100%. На рис. 1 это показано на примере полимеризации изобутилена. Механизм полимеризации этого мономера (М) под действием системы хлорид бора—КА поясняет схема [4]

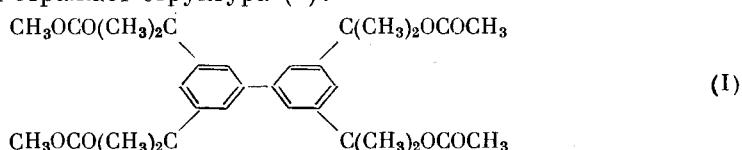


Дезактивация живущих полимеров, вызываемая, в частности, повышением температуры реакционной смеси, приводит к образованию макромолекул с концевым атомом хлора, что интерпретировано следующим образом [2]:



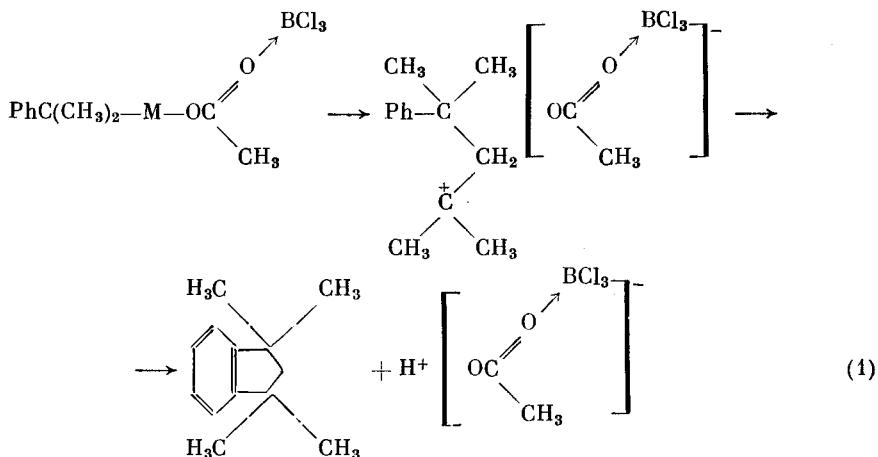
Примечательно, что концевые атомы хлора обнаружены и в полимерах, дезактивированных нуклеофильными агентами; механизм этого эффекта авторами [2] не детализирован.

Интересны результаты замены КА и метилкумилового эфира на ди-, три- и тетрафункциональные аналоги этих соединений [4, 6–8, 11]. Последний из них отражает структура (I):

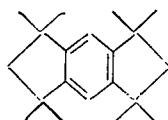


На основе этого соединения получены «тетраблоочные» макромолекулы. К такому результату привела полимеризация в системе изобутилен—I— BCl_3 — CH_2Cl_2 при -80°C [11].

Рассматриваемые процессы сопровождаются побочными реакциями в результате которых образуются индановые циклы. Это типично для катионных растущих цепей, содержащих ароматические циклы. Обсуждаемые случаи поясняет следующая схема [6]:



Для бифункциональных инициаторов возможно образование дииндановых структур:



Относительная роль таких реакций существенно зависит от температуры и природы среды. К их полному исключению может привести понижение полярности растворителя и температуры, что иллюстрирует рис. 2.

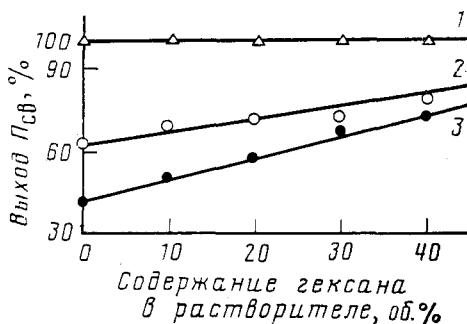
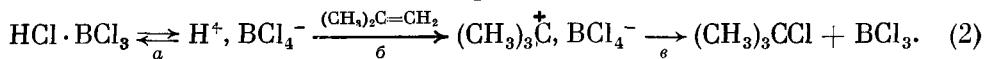


Рис. 2. Влияние полярности среды и температуры на образование полиизобутилена, свободного от инданильных групп ($\Pi_{\text{св}}$) [6]
Инициирующая система BCl_3 – ДМДК: температура, °С:

Обратим внимание на предпочтительное использование авторами цитированных работ в инициирующих системах хлорида бора по сравнению с другими кислотами Льюиса. Это относится и к упомянутым выше процессам полимеризации под действием квазиживущих цепей [1].

Специфика хлорида бора выявляется при его сопоставлении с некоторыми производными алюминия, образующими высокоактивные инициирующие системы с соединениями $R_3\text{CCl}$ или HCl . Первые вообще не дают с BCl_3 сходных инициаторов, а комбинация BCl_3 – HCl представляет собой равновесную систему с низкой инициирующей активностью. Согласно [12], причина этого состоит в малой устойчивости противоиона BCl_4^- , претерпевающего превращение (2ε):



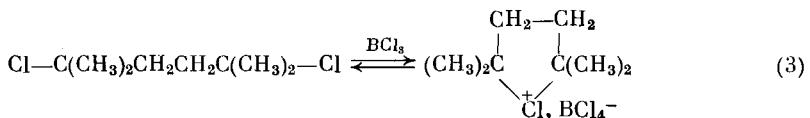
Признаки, характерные для карбкатионных живущих цепей, обнаружены и при полимеризации мономеров стирольного ряда. Лучшие в этом отношении результаты получены для 2,4,6-триметилстиrolа [10], структура которого исключает побочные реакции типа (1).

В некоторых работах в качестве компонента инициирующих систем использован тетрахлортитан. Его комбинация с *n*-диметилкумиловым эфирем (ДКЭ) оказалась активной по отношению к изобутилену вплоть до -80°C [9]. Хорошие результаты ($M_w/M_n=1,1$, $M_n \sim 10^5$) обеспечивает введение TiCl_4 в реакционную смесь, содержащую все остальные компоненты. Использование заранее полученного комплекса TiCl_4 с ДКЭ вызывает образование индановых циклов на одном или на двух концах цепи. Такой эффект привел авторов к следующим допущениям.

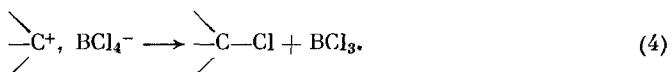
Выдергивание исходного комплекса вызывает образование ионной пары C^+ , $[\text{OTiCl}_4]^-$, для которой возможно внутримолекулярное превращение в H^+ , $[\text{OTiCl}_4]^-$, сопровождающееся возникновением инданового цикла на конце цепи. Вклад такого превращения должен зависеть

от продолжительности выдерживания исходного комплекса до его введения в раствор мономера, что действительно наблюдается: с увеличением времени выдержки содержание индановых циклов в полимерах возрастает (например, в статье [9] данные приведены для времен 30, 75 и 90 с). Сравнительно медленную ионизацию комплекса можно приписать невысокой полярности растворителя — использовалась смесь метилхлорида с *n*-гексаном в отношении 2 : 3.

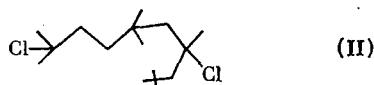
Отметим еще один путь исключения побочных реакций типа (1), описанный в работе [3]. Здесь обнаружена способность хлорида бора к взаимодействию с 2,5-дихлор-2,5-диметилгексаном (ДДГ), приводящему к появлению активного инициатора полимеризации изобутилена. Отсутствие сходного эффекта в случае моногалогеналкилов привело авторов к выводу об особой роли бифункциональности ДДГ, обеспечивающей возможность образования циклического галониевого иона:



Растущие цепи, образующиеся под действием этой системы, подвергаются спонтанному обрыву по обычной схеме (4), но типичные признаки реинициирования зафиксированы не были



Сочетание спонтанного обрыва с отсутствием реинициирования является косвенным подтверждением механизма (3). В его пользу свидетельствует также образование дигалогенида II при взаимодействии 2,2,4-триметилпентена-1 (ТМП) с ДДГ и BCl_3 в CH_2Cl_2 при -20°C , т. е. в условиях, при которых ТМП не полимеризуется; для краткости воспользуемся скелетной структурой, приведенной авторами [3],



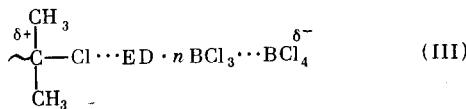
Как следует из изложенного, различие поведения квазиживущих и живущих цепей в большинстве случаев обеспечила замена кумилхлорида как компонента инициирующих систем на эфиры кумильного ряда. Качественно аналогичные эффекты были позднее получены при использовании другого приема, а именно при дополнении бинарных систем типа кислота Льюиса — *трет*-алкилхлорид каталитическим количеством сильного электронодонора (ЭД). Результат такого дополнения иллюстрируют данные по полимеризации изобутилена в смешанном растворителе *n*-гексан—метилхлорид (3 : 2) при -40°C под действием системы 2-хлор-2,4,2-триметилпентан- TiCl_4 в отсутствие и в присутствии ЭД [5]:

Условия полимеризации	M_w/M_n полимера
В отсутствие ЭД	1,21
В присутствии диметилсульфоксида	1,05

В число компонентов реакционной смеси в данном случае был также включен 2,5-ди-*трет*-бутилпиридин как агент, улавливающий протоны, но инертный по отношению к карбкатионам. Его присутствие позво-

ляет устраниТЬ протонную составляющую реакции иницирования, обусловленную неконтролируемым количеством протонодоноров (подробнее см. [1]). В других системах сходного типа в качестве ЭД был использован диметилацетамид.

Эти соединения рассматриваются как агенты, стабилизирующие катионные АЦ. Для пояснения этого положения предложена гипотетическая структура (III), относящаяся к системе на основе хлорида бора [4]:



Признаки протекания полимеризации на живущих цепях обнаружены Кеннеди с сотр. в случае некоторых хлорзамещенных мономеров ряда стирола [3, 4]. В частности, в системе *n*-хлорстирол— TiCl_4 —2-хлор-2,4,4'-триметилпентан—метилхлорид—циклогексан—диметилацетамид—ди-*трет*-бутилпиридин полимеризация при -80°C характеризуется линейной зависимостью M_n от степени конверсии [13]. Однако отношение M_w/M_n , здесь составляет не менее 1,26, что может быть вызвано побочными реакциями.

Важные в практическом отношении результаты получены при полимеризации *n*-хлорстирола под действием моно-, ди- и трифункциональных живущих полизобутиленовых цепей [14]. Таким образом синтезированы линейные и трехлучевые блоксополимеры, содержащие сравнимые доли блоков обоих типов при суммарном значении M_n порядка $5 \cdot 10^4$. Их показатели характерны для термоэластопластов — полимеров с каучукоподобными и «стеклообразными» последовательностями. Они имеют большое преимущество перед аналогичными по общему типу блоксополимерами на основе бутадиена и стирола, но отличаются от них повышенной стабильностью по отношению к кислороду воздуха и меньшей горючестью (обусловленной содержанием хлора) при сходных физико-механических параметрах.

Общая оценка результативности выполненных в обсуждаемой области исследований дана в итоговой работе Кеннеди [15], в которой значительное внимание уделено прикладным вопросам.

До появления цикла работ Кеннеди к катионным процессам, протекающим под действием живущих цепей, можно было отнести только полимеризацию простых виниловых эфиров под действием инициирующей системы $\text{HI}-\text{I}_2$. Первые исследования в этой области, выполненные Хигасимурой с сотр., были обсуждены в обзоре [1]. Остановимся на более поздних работах тех же авторов, расширивших круг систем сходной природы и их применимость к другим мономерам.

Ряд новых систем на основе HI был получен при замене I_2 на различные галогениды цинка [16]. Их действие применительно к полимеризации винилизобутилового эфира (ВИБЭ) кратко иллюстрируют данные, полученные в толуоле при 0°C и полной конверсии мономера при концентрациях (моль/л) ВИБЭ 0,38, HI $5 \cdot 10^{-3}$ и соединений ZnX_2 $1 \cdot 10^{-4}$:

M_w/M_n	X	I	Br	Cl
1,05			1,04	1,05

Введение второй порции мономера, равной исходной, после завершения полимеризации первой порции привело к образованию полимеров с

M_n порядка $1,5 \cdot 10^4$ при сохранении линейного хода этой величины с конверсией и незначительном уширении ММР (M_w/M_n 1,07–1,08).

Возможность замены обоих иодных компонентов на другие была показана на примере полимеризации ВИБЭ в толуоле под действием системы $(\text{CH}_3)_3\text{SiI-ZnI}_2$; при -40°C обнаружены явления, типичные для полимеризации под действием живущих цепей [17]. Зависимость конечного результата от температуры, при полной конверсии мономера и концентрациях ВИБЭ, trimетилиодилана и иодида цинка 0,38, 0,005 и 0,001 моль/л соответственно следующая:

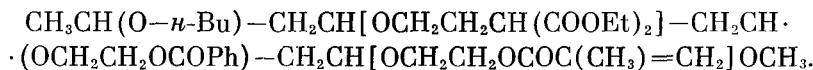
	$t, {}^\circ\text{C}$	-40	0	25
M_n		8200	640	470
M_w/M_n		1,06	1,14	1,26

Действующим в системах HI-ZnX_2 АЦ приписано строение, включающее фрагмент $(\text{I}\cdots\text{ZnX}_2)^-$, аналогичный фрагменту $(\text{I}\cdots\text{I}_2)^-$, предложенному для АЦ, образующихся при взаимодействии мономера с комбинацией HI и I_2 (см. [1]). Сходным образом рассматривается генерирование АЦ в последней из упомянутых выше систем: активирование связи С–I в аддукте силанового компонента с мономером под действием I_2 .

Наиболее подробно изучены процессы полимеризации ВИБЭ, инициированные системой HI-ZnI_2 . В числе других характеристик оценена продолжительность жизни растущих цепей в зависимости от выбранных условий. Приведем результаты, полученные при концентрациях ВИБЭ, HI и ZnI_2 0,38, 0,01 и 0,0001 моль/л соответственно [18]:

Растворитель	$t, {}^\circ\text{C}$	Полупериод жизни * АЦ, мин
Дихлорметан	-15	270
Толуол	-15	390
Толуол	0	180
Толуол	25	30

Использование различных иодсодержащих инициирующих систем для полимеризации виниловых эфиров с полярными заместителями ($\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ (где $\text{X}=\text{OCH}_3$ или Cl) привело к получению узкодисперсных полимеров [19–21]. Некоторые из них были применены для синтеза блоколигомеров с заданной последовательностью однозвездных фрагментов, отвечающих различным мономерам. Интересным примером такого рода является гетеротетрамер, полученный в толуоле при -40°C под действием системы HI-ZnI_2 [22]:



К его образованию приводит активация аддукта винил-*n*-бутилового эфира с иодистым водородом иодидом цинка и постадийное введение в реакционную смесь эквимолярных количеств следующих трех мономеров. Использование в качестве одного из них (в данном случае последнего) 2-(винилокси) этилметакрилата позволяет считать этот тетрамер способным к аддитивной полимеризации.

В последнее время на основе той же инициирующей системы получены блоксополимеры, содержащие алcoxиспроизводные стирола (табл. 1). К образованию более сложных структур типа звездообраз-

* Время, в течение которого концентрация АЦ уменьшается в два раза вследствие реакций дезактивации.

Таблица 1

Синтез блоксополимеров под действием живущих цепей, отвечающих мономеру M_1 [23]

M_1	M_2	Характеристики блоксополимеров	
		$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ВИБЭ(38) *	<i>n</i> -(<i>трем</i> -Бутокси)стирол, ТБС(100)	17,5	1,08
ТБС(38) МС(38)	<i>n</i> -Метоксистирол, МС(38) ТБС(100)	12,0 19,0	1,05 1,04

Примечание. Условия процесса: инициирующая система $\text{HI}-\text{ZnI}_2$ (2 : 1); растворитель толуол; температура -15°C ; конверсия каждого из мономеров 100%.

* В скобках указана степень полимеризации мономеров.

ных полимеров привело взаимодействие АЦ, отвечающих различным мономерам $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ (где R это C_2H_5 , *изо*- C_4H_9 или *n*- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$), с небольшим количеством бифункционального винилового эфира ($\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ как сшивющего агента. Таким образом получены полностью растворимые в толуоле и ТГФ полимеры с числом ветвей от 3 до 60, контролируемым соотношением реагентов и суммарной концентрацией живущих цепей [24]. Значение M_w синтезированных таким образом звездообразных полимеров лежит в пределах от $2 \cdot 10^4$ до $3,8 \cdot 10^5$ при средней степени полимеризации ветвлений от 38 до 114.

Как подчеркнуто в работах [23, 24], широкий набор синтезированных полимеров дает хорошую основу для их применения в различных практических целях.

Обратим внимание на два следующих момента, касающихся детальной природы АЦ, действующих в процессах, описанных в работах Кеннеди и Хигасимуры. Существенно повышенная продолжительность их жизни по сравнению с карбениевыми ионами, образующимися в обычных катионных системах, не позволяет отождествлять те и другие агенты. Это учитывают и сами авторы цитированных работ. С большей определенностью по этому поводу высказывается Плеш [25, 26], согласно которому рассматриваемые процессы следует отнести к псевдокатионному типу. Напомним, что в основе выдвинутого в 1960-е годы Гандини и Плешем механизма псевдокатионной полимеризации (подробнее см. [25–28]) лежит представление о ковалентной природе АЦ, действующих в подобных процессах.

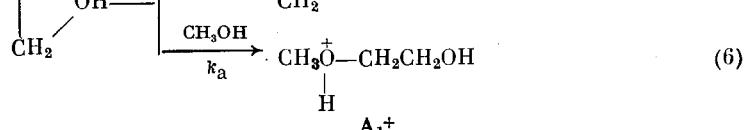
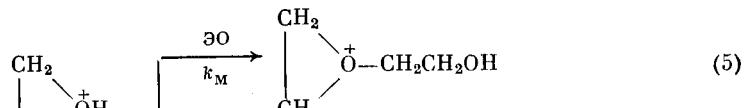
Второй момент, имеющий более принципиальный характер, затрагивает вопрос о правомерности определения тех же АЦ как живущих полимеров. Это было поставлено под сомнение Сигвальтом еще в середине 1980-х годов [29], что кратко отмечено в обзоре [1]. Отстаивая свою точку зрения позднее [30], Сигвальт подчеркивает, что в случае сравнительно невысоких значений степеней полимеризации (в ряде цитированных работ они не превышают 100) не исключена вероятность передачи цепи, которая при катионной полимеризации обычно характеризуется константами C_m , не превышающими 10^{-4} . Этому соображению противоречат известные факты возрастания M_n с конверсией вплоть до значений порядка 10^5 [15] и возможность синтеза различных блоксополимеров в обсуждаемых процессах при полном расходовании АЦ, отвечающих мономеру M_1 , на образование продуктов $(M_1)_n - (M_2)_m$ [31, 32].

Некоторые отклонения от результатов такого рода [1, 31] являются лишь свидетельством влияния природы мономера на конечный эффект.

2. К механизму катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов

В последние годы Пенчек и сотр. [33–37] сформулировали новый механизм катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов, названный авторами полимеризацией через активированный мономер (ПАМ). Имеется в виду генерирование АЦ реакции роста через стадию образования протонизированного мономера (HM^+), передающего далее протон более активному акцептору. Протонизированный акцептор реагирует затем со следующей молекулой мономера. Такая последовательность подробно рассмотрена на примере системы $\text{ЭО}-\text{BF}_3-\text{CH}_3\text{OH}$, где ЭО – этиленоксид [33].

Для продукта HM^+ возможны следующие превращения:



Направление (5), которое осуществляется при условии

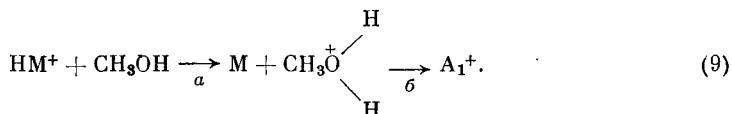
$$k_m[M] > k_a[\text{CH}_3\text{OH}], \quad (7)$$

приводит к АЦ типа трет-оксониевых ионов, т. е. к тривиальному механизму процессов катионной полимеризации подобных мономеров. В отсутствии нуклеофила высокой активности реально иное соотношение, а именно

$$k_m[M] < k_a[\text{CH}_3\text{OH}], \quad (8)$$

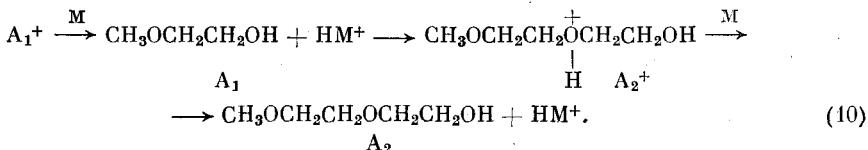
т. е. условие, при котором реализуется направление (6).

Заметим, что определение авторами направления (6) как передачи протона от HM^+ к нуклеофилу позволяет считать данную стадию двухактной:



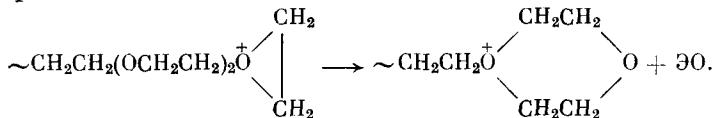
По-видимому, авторы, исходя из большей нуклеофильности метанола по сравнению с ЭО, не считают стадию (9б) вероятной и принимают согласованный одноактный механизм образования вторичного оксониевого иона; в цитированных выше работах этот вопрос остался вне рассмотрения.

Дальнейший ход процесса описывает схема



Ее правомерность подтверждается образованием продукта A₂. Как отмечено в работе [33], это соединение может возникнуть и при механизме (5), но лишь наряду с отщеплением 1,4-диоксана. Такая возможность

существует для АЦ типа трет-оксониевых ионов, способных к следующей перегруппировке:



Однако в реакционных смесях, полученных при полимеризации в присутствии достаточного количества метанола, обнаруживалось лишь незначительное содержание диоксана [33]. Это позволило считать вклад направления ПАМ, превышающим 98% [38].

Содержание A_2 в системе, согласующееся с условием (8), уменьшается в ходе процесса вследствие его расходования по механизму (10). Подтверждением механизма (6) является также зависимость вклада этого направления в суммарный процесс от содержания метанола в системе. Понижение его содержания вызывает возрастание роли направления (5), на что указывает одновременное с этим увеличение выхода диоксана (табл. 2). Механизм ПАМ становится доминирующим лишь при значительной концентрации метанола. Невыгодности таких условий для ММ-характеристик полимеров удается избежать при работе в области очень

Таблица 2

**Влияние метанола на образование 1,4-диоксана
при полимеризации этиленоксида в дихлорметане
под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [33]**

[M], моль/л	$[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{M}]$	Выход диоксана, %
1,1	2,0	1,1
1,1	3,2	13,4
1,2	6,0	39,5
1,3	17,0	66,5

Примечание. Условия процесса: концентрация инициатора 0,03 моль/л; температура 25° С; конверсия мономера 100%.

низкой концентрации мономера, которая обеспечивается его медленным дозированием в реакционную смесь. Как это отражается на снижении роли побочных реакций и значениях M_n полимеров, показывают результаты полимеризации эпихлоргидрина под действием системы фторид бора — этиленгликоль при полной конверсии мономера [33] (прочие экспериментальные условия в цитированной работе не детализированы):

Способ введения мономера	Выход тетрамера, %	M_n (расчет)	M_n (эксперимент)
Единовременный	21	2350	1530
Медленное дозирование	0,01	2100	2100

Качественно сходные результаты получены при полимеризации пропиленоксида (ПО) в дихлорметане под действием $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в присутствии 1,6-гександиола. Здесь выход тетрамера ПО, составляющий в отсутствие диола около 50%, снижается при отношении мономера к диолу, равному 10, до 4% [36]. Медленное дозирование мономера (0,02 мл/мин) снижает выход тетрамера до 1%. Эти данные относятся к суммарной концентрации мономера 2,0, инициатора $5 \cdot 10^{-3}$, диола 0,2 моль/л и комнатной температуре.

Отметим эффект, обнаруженный при полимеризации в системах ЭО — $\text{HSbF}_6 - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ при 30° С.

Данные, представленные ниже, характеризуют суммарную константу скорости полимеризации (k_c , л/(моль·мин)) в присутствии указанных гидроксилпроизводных (0,5 моль/л) при концентрации мономера и инициатора 0,5 и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно [36]:

n	0	1	2
k_c	8 ± 1	13 ± 2	22 ± 3

Такой результат интерпретируется авторами как следствие возрастания числа процессов типа (б) с увеличением кислородсодержащих фрагментов в протоноакцепторе.

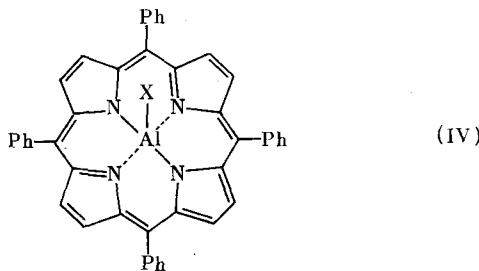
Условия, благоприятствующие механизму ПАМ, могут быть использованы для синтеза блоксополимеров. Это показано [39] при полимеризации циклических ацеталей в присутствии полиэтиленоксидгликоля (ПЭОГ). Так, на примерах диоксолана и диоксепана под действием трифторметансульфокислоты было установлено образование продуктов общего вида $\text{HO}-\text{M}_n-\text{ПЭОГ}-\text{M}_n-\text{OH}$ и отвечающих им мультиблоксополимеров.

Обобщенное рассмотрение кинетики процессов ПАМ недавно выполнено в работе [40].

III. АНИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

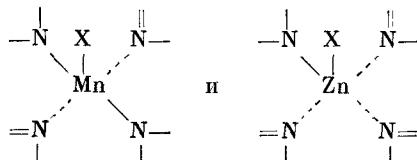
1. Инициирующие системы на основе порфирина

В начале 1980-х годов опубликованы [41–43] первые данные о способности алюмопорфириновых производных типа IV вызывать эффективную полимеризацию кислородсодержащих гетероциклов различной природы



В соединениях (IV) заместителем может быть галоген, алкил, группы OR и COOR. Далее эти инициаторы будут обозначаться символами TPhPAI-X с конкретизацией заместителя X.

Развитие этих работ расширило круг инициаторов аналогичного типа и их использование для полимеризации других мономеров, в том числе соединений акрилового ряда [44–48]. Позднее появились данные об инициирующей активности некоторых тетрафенилпорфириновых производных марганца [49] и цинка [50, 51] по отношению к трехчленным гетероцикликам. Эти соединения содержат сходные с IV центральные группировки



в которых в случае марганца $X=\text{OCOCH}_3$ и в случае цинка C_2H_5 , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ или изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$.

Полимеризация гетероциклов. Остановимся сначала на правомерности отнесения механизма обсуждаемых процессов к анионному типу. Сомнения по этому поводу могут быть вызваны следующим обстоятельством. Эффективная полимеризация простейших эпоксидов достигается при ее проведении в дихлорметане под действием инициатора (IV) с заместителем $X=Cl$. С формальной точки зрения в этих условиях мог бы ожидаться катионный механизм процесса. В пользу этого соображения, казалось бы, свидетельствует и результат, полученный в модельной системе, т. е. при эквимолярном соотношении инициатора и пропиленоксида. Согласно данным ПМР, проведение этой реакции в дихлорметане приводит к продукту $TPhPAI-OCH(CH_3)CH_2Cl$. При анионном инициировании более естественным было бы внедрение мономера в связь $Al-N$. С другой стороны, следующие далее акты роста цепи идут за счет поляризованной связи O^6-Al^{6+} . По-видимому, сходным образом должна рассматриваться активная связь, ответственная за реакцию инициирования, Cl^6-Al^{6+} .

Общей чертой инициаторов (IV) с разными заместителями X является безобрывность вызываемой ими полимеризации и образование узко-дисперсных полимеров со значениями $M_w/M_n=1,05-1,10$; это относится, в частности, к эпоксидам [41] и лактонам [44, 45]. Индивидуальность инициаторов наиболее отчетливо проявляется в последнем случае. Например, соединения $TPhP-AlCl$ и $TPhP-AlCOOR$ активны только по отношению к β -, но не к высшим лактонам, применительно к которым инициирующей активностью отличаются соединения (IV) с заместителем OR [48, 49].

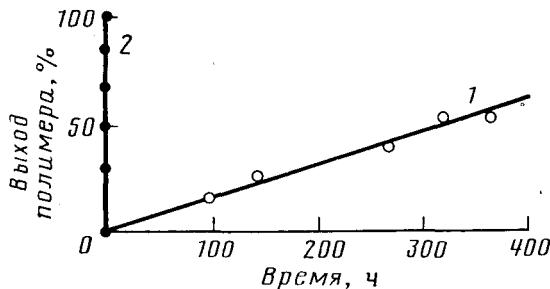


Рис. 3. Полимеризация δ -валеролактона в отсутствие растворителя при $30^\circ C$ [48]
Инициаторы: $TPhP-AlOCH_3$ (1), $TPhP-AlOCH_3-TPhP-AlCl$ (2). Молярные отношения: мономер/ $TPhP-AlOCH_3=200$, $TPhP-AlOCH_3/TPhP-AlCl=2$

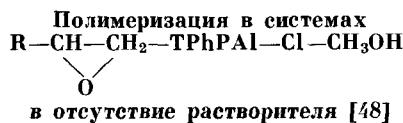
Подробнее изучена полимеризация δ -валеролактона, на примере которого установлен следующий примечательный эффект. Невысокая скорость полимеризации, вызываемой метоксипроизводным ряда (IV), резко возрастает в присутствии соединения $TPhPAI-Cl$, которое само по себе в тех же условиях по отношению к тому же мономеру пассивно. Масштабы такого эффекта иллюстрирует рис. 3.

Такое действие указанного хлорида связывают [43] с его высокой комплексообразующей активностью по отношению к мономеру, вывод о чем следует из данных спектров ПМР. Заключение о промотирующей роли подобного комплексообразования согласуется с порядками реакции полимеризации в отсутствие и в присутствии этого агента:

$$v=k[TPhPAI-OCH_3]^2[M],$$

$$v=k'[TPhPAI-OCH_3][TPPhAl-Cl][M],$$

Таблица 3



R	Время, ч	M_n	M_w/M_n
H	48	700	1,05
CH ₃	48	1300	1,08
CH ₃ CH ₂	96	1200	1,10
CH ₂ Cl	48	1500	1,04

Примечание. Условия процесса: молярные отношения: мономер/инициатор 200, метанол/инициатор 9; температура комнатная; конверсия мономеров 100%.

Своеобразны явления, обнаруженные при изучении взаимодействия АЦ, отвечающих обсуждаемым инициаторам, с типичными дезактиваторами анионных цепей (HCl, ROH, H₂O и др.). В этих системах одновременно с дезактивацией АЦ происходит регенерирование инициатора, например



Высокая частота таких обменов, превышающая скорость роста, приводит к результатам, характерным для полимеризации под действием живущих цепей. Это достигается введением смеси протонодонора с мономером в раствор инициатора. Несколько примеров приведено в табл. 3. Вторая порция мономера, введенная после полной конверсии исходной порции, приводит к возрастанию ММ полимера при сохранении узкого ММР. Такой результат получен, в частности, для системы ПО–TPhPAI–Cl–CH₂Cl₂–CH₃OH; конечное значение M_w/M_n составило здесь 1,09.

Аналогичные результаты получены при полимеризации лактонов, а также при введении в реакционную смесь на второй стадии процесса «чужого» мономера. Так был синтезирован блоксополимер ЭО–ПО.

Исходя из этих особенностей, авторы [45] ввели для подобных процессов термин «бессмертная» (*immortal*) полимеризация.

Недавно сходные эффекты были обнаружены в системах, включающих цинковые производные тетрафенилпорфирина. Это показано, в частности, на примере полимеризации ПО под действием системы TPhP–Zn(C₆H₅)₂S–CH₃OH. Здесь значение M_w/M_n , отвечающие 100%-ной конверсии мономера, составило 1,08.

Полученные ММ-характеристики свидетельствуют о гораздо большей скорости обмена между АЦ и молекулами протонодонора по сравнению со скоростью реакции роста.

Полимеризация полярных ненасыщенных мономеров. Некоторые из обсуждаемых инициаторов оказались активными по отношению к метакрилатам, причем, согласно первоначальным данным, только на свету [42]. Позднее была установлена возможность проведения полимеризации этих мономеров и в темноте при условии использования инициаторов (IV) с заместителями X=OR или SR [46]. Один из примеров – полимеризация метилметакрилата (ММА) в дихлорметане при 35° С под действием TPhP–AlSC₃H₇. При отношении MMA : IV=200 и полной конверсии мономера был получен полимер с $M_n=2,2 \cdot 10^3$ и $M_w/M_n=1,12$.

Качественно сходные результаты обеспечивает инициатор (IV) с X=SPh. Здесь установлена линейная зависимость M_n от степени конверсии и образование полимера с $M_n=3 \cdot 10^4$ и $M_w/M_n=1,1$.

Сведения о мономерах нитрильного ряда пока ограничиваются данными о полимеризации метакрилонитрила (МАН) под действием растущих ММА-цепей. В этом случае был получен блоксополимер ММА—МАН.

Заметим, что возможность полимеризации обсуждаемых мономеров в темноте зависит не только от природы инициатора, но и от температуры, выбранной для проведения реакции. Так, полимеризация ПО под действием $\text{TPhPZn}-\text{SC}_3\text{H}$, реализуется на свету при 25°C , но достигается и в темноте при 70°C ; значения M_w/M_n составили в этих случаях 1,05 и 1,07 соответственно [51].

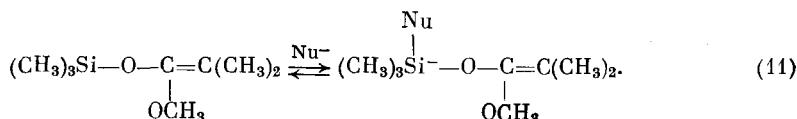
2. Полимеризация с переносом групп

В 1983 г. появилась первая публикация Вебстера и др. [52] о новом методе анионной полимеризации, за которым укрепилось название полимеризации с переносом групп (ППГ). Механизм ППГ принципиально отличается от известных процессов полимеризации тем, что здесь каждая стадия присоединения очередной молекулы мономера к растущей цепи объединяет реакции инициирования и роста, завершаясь воспроизведением структуры, в принципе совпадающей с исходным инициатором.

В основе метода лежит использование комбинаций кеталей О-силилкетенов с нуклеофильными или электрофильными соединениями. По утвердившейся терминологии первые из этих компонентов называют инициаторами, а вторые катализаторами. Функцию катализаторов могут выполнять такие нуклеофилы, как HF_2K , FNBu_4 и некоторые другие или электрофильные соединения типа кислот Льюиса, например галогениды цинка. Для полимеризации метакрилатов, которой посвящена основная доля работ по ППГ, более удобными оказались нуклеофильные катализаторы.

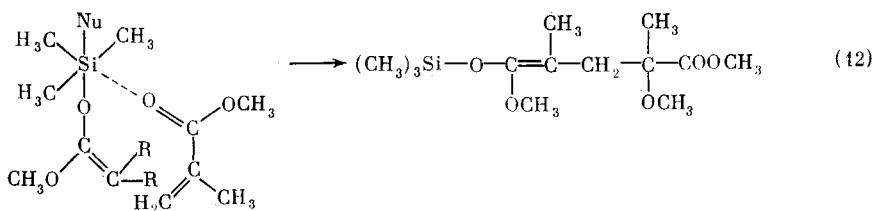
Важное преимущество этих процессов перед полимеризацией тех же мономеров под действием обычных анионных инициаторов (металлоорганических соединений) состоит в росте живущих цепей, не осложненном побочными реакциями * даже при комнатной температуре. Такая особенность ППГ существенно упрощает синтез узкодисперсных полимеров, т. е. задачу большого практического значения. Уже при стандартной методике (при одновременном введении всей порции мономера в реакционную смесь) M_w/M_n полимеров ММА составляет 1,3, а при медленном дозировании мономера 1,01 ($M_w/M_n=1,01$). Такая особенность существенно упростила синтез блоксополимеров различных метакрилатов, в том числе гибридных макромолекул типа А—Б—В.

Схема, предложенная авторами [54, 55] для интерпретации механизма ППГ, предусматривает образование пятикоординационного производного кремния при взаимодействии инициатора с катализатором, что показано на примере простейшего представителя кеталей О-силилкетенов и нуклеофила (Nu^-), которым может быть ион F^- или HF_2^- ,



Продукт этой реакции образует с мономером промежуточное шестикоординационное производное кремния, перегруппировка которого завершает акт роста. Поясним это на примере метилметакрилата (ММА); здесь $\text{R}=\text{CH}_3$:

* Механизм и следствия этих реакций подробно рассмотрены в обзоре [53].

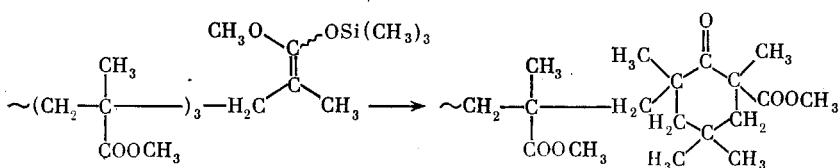


Существование промежуточного продукта не имеет экспериментального подтверждения, но в его пользу свидетельствуют результаты неэмпирических расчетов, упомянутых в работе [56]. Однако вывод о совмещении актов инициирования и роста на каждой стадии внедрения мономера в полимерную цепь сохраняет свою силу; конечный продукт реакции (12) реагирует с нуклеофилом по схеме (11), обеспечивая тем самым дальнейший ход полимеризации.

На практике относительно большее применение, чем другие нуклеофилы, получил дифторид *трист*(диметиламино)сульфония (ДФАС). В системах с его участием были в числе других продуктов синтезированы трехблочные сополимеры MMA с *n*-бутил и аллил- или глицидилакрилатами. С ДФАС и простейшим из кеталей О-силилкетенов были проведены кинетические исследования. Остановимся на результатах работы [57].

Были выбраны стандартные условия: растворитель ТГФ, температура 20° С, концентрация мономера, инициатора и катализатора 0,18, 1·10⁻³ и 2·10⁻⁶ моль/л соответственно; варьировали одни из этих параметров, сохраняя остальные постоянными. В области концентрации катализатора ≤ 3·10⁻⁶ наблюдалось быстрое инициирование при первом порядке реакции роста по этому агенту. При концентрации катализатора > 3·10⁻⁵ начальная стадия полимеризации характеризовалась наличием индукционного периода и далее прохождением скорости реакции через максимум. Однако падение скорости полимеризации, обусловленное актами обрыва, не препятствовало достижению полной конверсии мономера. При варьировании концентрации инициатора аналогичные эффекты (индукционный период и кривая с максимумом в координатах конверсия – время) наблюдались в области повышенной концентрации этого агента. Как полагают авторы, в данном случае это обусловлено дезактивирующими действием избытка инициатора, а не актами обрыва.

В вопросе о механизме реакций обрыва в процессах ППГ ясность внесло исследование Бриттейна и Дикера [58], в котором изучено поведение короткоцепочных олигомеров обсуждаемого типа в модельных условиях. В качестве исходной была выбрана система MMA–(1-метокси-2-метил-1-пропенил)окситриметилсилан (P_1^*) при отношениях MMA/ P_1^* , равных 2 и 3. В использованных условиях (ТГФ, катализатор тетрабутиламмонийдибензоат, комнатная температура) олигомеризация MMA завершалась за 2 мин. ИК-характеристики дезактивированных проб реакционной смеси, отобранных через разные промежутки времени, показали постепенное падение интенсивности полосы поглощения, относящейся к связи C=C (1687 нм), наряду с появлением и усилением интенсивности полосы поглощения карбонильной группы (1716 нм). Эти эффекты приписаны внутримолекулярной циклизации АЦ [58]:



При оценке скорости циклизации олигомеров, основанной на изменении интенсивности указанных полос, получено хорошее совпадение данных, рассчитанных по каждой из ИК-характеристик: 0,009 и 0,010 моль/(л·с) для группировок C=O и C=C соответственно. Как подчеркнуто авторами, роль этой реакции велика лишь в отсутствие мономера. По их данным, в реальных условиях полимеризации отношение скоростей реакций роста и дезактивации по рассматриваемому механизму составляет 2600 [58].

При оценке скорости циклизации олигомеров, основанной на изменении интенсивности указанных полос, получено хорошее совпадение данных, рассчитанных по каждой из ИК-характеристик: 0,009 и 0,010 моль/(л·с) для группировок C=O и C=C соответственно. Как подчеркнуто авторами, роль этой реакции велика лишь в отсутствие мономера. По их данным, в реальных условиях полимеризации отношение скоростей реакций роста и дезактивации по рассматриваемому механизму составляет 2600 [58].

Среди других мономеров, проявляющих способность к ППГ, в литературе упоминаются акрилаты, метилвинилкетон, акрилонитрил и сложные эфиры пентадиен- и гексадиенкарбоновых кислот.

Процессы ППГ имеют определенную практическую ценность в связи с возможностью использования таких исходных агентов, которые позволяют синтезировать полимеры с реакционноспособными концевыми группами. Таковы, в частности, инициаторы, содержащие группировку $\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. При гидролизе полимеров, полученных в результате ППГ с участием таких инициаторов, образуются макромолекулы с концевыми группами OH.

Интересное развитие процессы ППГ получили в работе [59], предметом которой было изучение возможности расширения круга нуклеофилов за счет взаимодействия различных краун-эфиров с солями щелочных металлов. Это удалось осуществить на примере системы, включающей $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, дибензо-18-краун-6, ацетат калия. В отсутствие OCH_3

краун-эфира эта система по отношению к MMA пассивна, тогда как трехкомпонентная система указанного состава позволила получить ПММА с выходом 92% при значении $M_w/M_n=1,9$ (растворитель ацетонитрил, температура 50° С).

Исчерпывающее описание экспериментальных деталей синтеза исходных реагентов, влияния их варьирования на ППГ и характеристики образующихся полимеров содержится в работе [55]. В числе отмеченных в ней моментов — замена Si-инициаторов на их Sn- и Ge-аналоги.

Подробное сопоставление особенностей процессов обычной анионной полимеризации метакрилатов и поведения тех же мономеров в процессах ППГ выполнено Мюллером [56, 60]. Существование определенной специфики последних не препятствует их отнесению к общему типу реакций анионной природы.

IV. ПРОЦЕССЫ, ИНИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРАМИ ЦИГЛЕРА — НАТТА

В отечественной литературе последних лет, посвященной проблемам каталитической полимеризации [61–64], вне рассмотрения осталась получившая особенно заметное развитие в эти годы полимеризация олефинов под действием гомогенных циглеровских систем.

Таблица 4

Полимеризация этилена под действием растворимых комплексов метилалюмоксана с соединениями металлов IV группы при постоянном давлении мономера [67]

Соединение	Концентрация, моль/л	<i>t</i> , °C	Активность системы, г полимера/г М * ч·100 кПа
Cp ₂ Ti(CH ₃) ₂	3·10 ⁻⁶	20	500
Cp ₂ Ti(CH ₃)Cl	3·10 ⁻⁶	20	50 000
Cp ₂ Zr(CH ₃) ₂	1·10 ⁻⁷	20	9 000
Cp ₂ Zr(CH ₃) ₂	1·10 ⁻⁷	70	700 000
Cp ₂ ZrCl ₂	3·10 ⁻⁸	70	1 000 000
Cp ₂ Hf(CH ₃) ₂	3·10 ⁻⁸	70	60 000

Примечание. Условия процесса: концентрация алюмоксана из расчета на одно звено 1,5·10⁻² моль/л; давление мономера 800 кПа.

* Переходный металл.

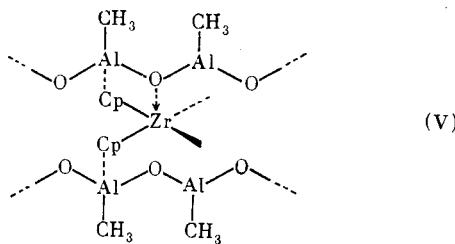
На ранней стадии изучения этих процессов гомогенные системы рассматривались как удобный объект для исследования механизма полимеризации. Практического использования они долго не имели, так как все известные системы такого рода существенно уступали близким по природе гетерогенным системам, отличаясь от них несравненно меньшими значениями констант скорости реакции роста и непоспособностью к образованию стереорегулярных полимеров.

В начале 1980-х годов разработка гомогенных циглеровских систем приобрела «второе дыхание» благодаря созданию каталитических комплексов чрезвычайно высокой активности, превышающей активности гетерогенных систем того же типа. К этому привела замена алкильных и галогеналкильных соединений алюминия, имеющих широкое распространение в качестве компонентов большого числа катализаторов Циглера – Натта, на алюмоксаны в комбинации с производными некоторых переходных металлов.

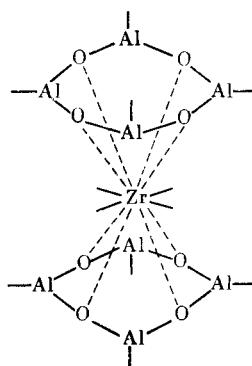
Первые данные о высокоактивных растворимых катализаторах такого рода были получены Зинном, Каминским и сотр. [65, 66] на примерах систем, включающих алюмоксаны и соединения циркония или титана. В частности, при полимеризации этилена под действием инициирующей системы на основе циклического метилалюмоксана, содержащего 10–20 группировок – OAl(CH₃) – и соединения Cp₂Zr(CH₃)₂, где Cp – циклопентадиенил, значение константы роста *k*_p составило 10⁵ л/(моль·с) (данные для 90° С) [67]. Оно примерно на 4 порядка превышает те, которые известны для обычных гомогенных инициирующих систем, и на 1–1,5 порядка кинетические характеристики, относящиеся к гетерогенным катализаторам [68]. Относительную активность некоторых других систем на основе алюмоксана той же природы кратко отражают данные табл. 4.

Отметим значительно большее отношение концентраций Al/переходный металл в этих случаях по сравнению с обычно используемым в циглеровских процессах. Упомянутую выше высокую эффективность алюмоциркониевой системы обеспечивает весьма малая концентрация соединения переходного металла, но лишь при очень большом избытке алюмоксана (см. табл. 4). Снижение его концентрации до величины, даже на 2–3 порядка превышающей концентрацию циркониевого компонента, резко снижает активность системы [66].

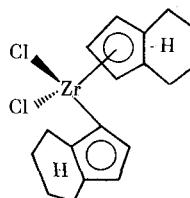
Исходя из этого обстоятельства, авторы приписывают активным агентам структуру (V), образование которой требует значительного избытка алюмоксана.



В согласии с этим находится кинетика образования катализитического комплекса, которой отвечают первый и второй порядки реакции по циркониевому и алюминиевому компонентам соответственно. Заметим все же, что структура (V) не имеет экспериментального подтверждения, хотя она и кажется вероятной для линейных алюмоксанов. В случае циклических алюмоксанов необходимо считаться с возрастанием промотирующего действия этих соединений с увеличением числа входящих в них фрагментов $\text{Al}-\text{O}-$ [65]. Это обстоятельство позволяет допустить образование в системах с участием циклических алюмоксанов полилигандных структур, как это схематически показано на примере четырехзвенного алюмоксана [69]:



Многие из тех же катализаторов были применены для эффективной полимеризации пропилена [67], но выйти за пределы синтеза атактических полимеров удалось только при использовании бис-инденильного производного циркония с лигандами, жестко связанными этиленовым мостиком [70]:



Применение *l*-энантиомера этого соединения в комбинации с метилалюмоксаном привело к образованию полипропилена со следующими характеристиками (растворитель толуол, температура 10° С)

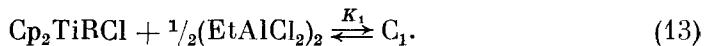
Фракция *	Содержание изотактических триад, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$
Растворимая в кипящем гептане	96,0	1,77	4,96
Нерастворимая в кипящем гептане	98,6	8,90	22,78

* Относительные доли фракций не указаны.

Изложенные результаты опровергают представление об обязательности применения нерастворимых комплексов Циглера — Натта для осуществления стереоспецифической полимеризации олефинов.

В последнее время Каминским [71] был получен ряд новых катализаторов на основе хиральных цирконоценов в комбинации с метилалюмоксанами, обеспечивающих синтез изотактических полиолефинов. Некоторые из этих катализаторов впервые открыли возможность полимеризации циклических олефинов (циклобутена, цикlopентена и др.), не осложненной раскрытием циклов.

Работы [65—67, 70, 71] не содержат физико-химических характеристик упомянутых комплексов. Привлечем поэтому данные Финка с соавт. [72, 73], относящиеся к одной из простейших гомогенных алюмотитановых систем, а именно $\text{Cp}_2\text{TiEtCl} - \text{EtAlCl}_2$. Они заслуживают внимания прежде всего в связи с первым прямым доказательством внедрения мономера в связь углеродного атома АЦ с переходным металлом. Это следует из детального анализа спектров ЯМР ^{13}C указанной системы в отсутствие и в присутствии этилена [73]. Значительный интерес представляют кинетические исследования тех же авторов, свидетельствующие о двухстадийном механизме образования АЦ в системах общего вида $\text{Cp}_2\text{TiRCl} - \text{EtAlCl}_2$, где R — алкил [74—76]. Вывод об этом основан на отсутствии инициирующей активности у комплекса состава 1:1, обозначенного ниже через C_1 :



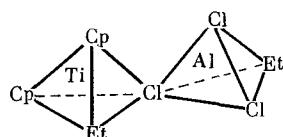
Лишь его взаимодействие с избытком алюминиевого компонента вызывает образование действующего АЦ (C^*), чему сопутствует возникновение димерного производного алюминия (Al_2') неустановленной природы



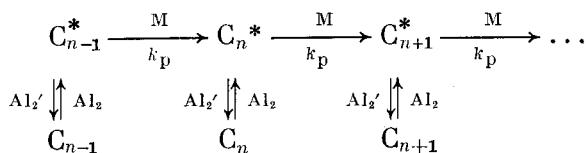
В соответствии с равновесиями (13), (14) возрастание исходного отношения Al/Ti повышает начальную скорость полимеризации этилена.

По интенсивности сигналов ЯМР ^{13}C , характеризующих группировку $\text{Ti}-\text{CH}_2$, для константы равновесия (13) рассчитаны предельные значения $5 \cdot 10^3 \geq K_1 \geq 5 \cdot 10^4$ л/моль при -33°C ; для K_2 получено значение порядка 10^{-3} л/моль.

Эффекты, следующие из анализа спектров ЯМР ^{13}C (понижение электронной плотности на атоме титана, отсутствие мостиочно-связанных метиленовых групп), привели авторов к выводу о вероятности существования комплекса C_1 в виде структуры



Результаты работ [74–76] использованы для математического моделирования изученных процессов, которое при пренебрежении актами обрыва и передачи цепи позволило оценить константы скорости последовательных актов роста, отвечающих схеме



Согласно выполненным расчетам, значение k_p зависит от размера R в компоненте Cp_2TiRCl вплоть до $R=\text{C}_5\text{H}_{11}$ (данные для этилена при 283 К) [76]:

Реакция k_p , л/(моль·с)	$\text{C}_2 \xrightarrow{M} \text{C}_4$	$\text{C}_4 \xrightarrow{M} \text{C}_5$	$\text{C}_5 \xrightarrow{M} \text{C}_6$	$\text{C}_6 \xrightarrow{M} \text{C}_7$	$\text{C}_7 \xrightarrow{M} \text{C}_8$
	120–140	96	62	48	47

Использование струевого метода при скорости потока 2 м/с, обеспечивающей возможность контроля кинетики олигомеризации, начиная с продолжительности реакции, равной 0,095 с, позволило характеризовать зависимость скорости процесса от концентрации мономера в области сохранения гомогенности реакционной смеси. Это привело к установлению первого порядка реакции по мономеру [76].

* * *

Каждое из рассмотренных направлений исследований интенсивно развивается, что существенно обогащает представления о механизме образования макромолекул в ионных системах. Не меньшее значение имеют рассмотренные работы для синтеза полимеров, ценных в практическом отношении. Это, в частности, касается получения разнообразных блок- и мультиблоксополимеров на основе использования новых инициирующих систем различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соединения. 1987. Т. 29А. С. 1795.
2. Faust R., Kennedy J. P. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 317.
3. Biswas M., Kennedy J. P. // Makromolek. Chem. Macromol. Symp. 1986. V. 3. P. 113.
4. Faust R., Nagy A., Kennedy J. P. // J. Macromol. Sci. Chem. 1987. V. 24. P. 595.
5. Mishra M. K., Kennedy J. P. // Ibid. P. 933.
6. Mishra M. K., Kennedy J. P. // Polymer Bull. 1987. V. 17. P. 7.
7. Wang B., Mishra M. K., Kennedy J. P. // Polymer Bull. 1987. V. 17. P. 213.
8. Mishra M. K., Wang B., Kennedy J. P. // Polymer Bull. 1987. V. 17. P. 307.
9. Kaszás J., Puskás G., Kennedy J. P. // Ibid. V. 18. P. 23.
10. Faust R., Kennedy J. P. // Ibid. 1988. V. 19. P. 35.
11. Huang K. J., Zsuga M., Kennedy J. P. // Ibid. P. 43.
12. Kennedy J. P., Chen F. J. // Ibid. P. 201.
13. Kennedy J. P., Kurian J. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2737.
14. Kennedy J. P., Kurian J. // J. Polymer. Sci. A. 1990. V. 28. P. 3725.
15. Kennedy J. P. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1990. V. 32. P. 119.
16. Kojima K., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1989. V. 24. P. 1522.
17. Sawamoto M., Kamigaito M., Kojima K., Higashimura T. // Polymer. Bull. 1988. V. 19. P. 2923.
18. Choi W. O., Sawamoto M., Higashimura T. // J. Polymer Sci. A. 1990. V. 28. P. 2923.
19. Higashimura T., Law Y.-M., Sawamoto M. // Polymer J. 1984. V. 16. P. 401.
20. Higashimura T., Enoki T., Sawamoto M. // Ibid. 1987. V. 19. P. 525.
21. Choi W., Sawamoto M., Higashimura T. // Ibid. P. 889.
22. Masahiko M., Sawamoto M., Higashimura T. // Polymer. Bull. 1990. V. 23. P. 133.

23. Kojima K., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 2658.
 24. Kanaoka S., Sawamoto M., Higashimura T. // Ibid. 1991. V. 24. P. 2309.
 25. Plesch P. H. // Eur. Polymer J. 1986. V. 22. P. 775.
 26. Plesch P. H. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 13/14. P. 389.
 27. Gandini A., Cheradame H. // Adv. Polymer Sci. 1980. V. 34/35. P. 1.
 28. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974. С. 116.
 29. Sigwalt P. // Polymer J. 1985. V. 17. P. 57.
 30. Sigwalt P. // IUPAC symp. on mechanism and kinetics of polymerization reactions. Paris. 1990. P. 31.
 31. Sawamoto M., Higashimura T. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1986. V. 3. P. 83.
 32. Higashimura T., Aoshima M., Sawamoto M. // Ibid. 1990. V. 32. P. 99.
 33. Penczek S., Kubisa P., Szymanski R. // Ibid. 1986. V. 3. P. 203.
 34. Brzezinska K., Szymanski R., Kubisa P., Penczek S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 1.
 35. Wojtanja M., Kubisa P., Penczek S. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1986. V. 6. P. 21.
 36. Penczek S., Kubisa P. // Ibid. 1988. V. 13/14. P. 203.
 37. Bednarek M., Kubisa P., Penczek S. // Makromol. Chem. Suppl. 1989. V. 15. P. 49.
 38. Penczek S. // Frontiers of macromol. science./Ed. T. Saegusa, T. Higashimura. Blackwell Scientific Publ. 1989. P. 107.
 39. Reibel L., Zouine H., Franta K. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 13/14. P. 127.
 40. Biedron T., Szymanski R., Kubisa P., Penczek S. // Ibid. 1990. V. 32. P. 155.
 41. Aida T., Inoue S. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 677.
 42. Aida T., Inoue S. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1162, 1169.
 43. Aida T., Mizuta R., Yoshida Y., Inoue T. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. S. 1073.
 44. Yasuda T., Inoue S., Aida T. // Macromolecules. 1984. V. 7. P. 2217.
 45. Shimazaki K., Aida T., Inoue S. // Ibid. 1987. V. 20. P. 3076.
 46. Kuroki M., Aida T., Inoue S. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4737.
 47. Trofimoff L., Aida T., Inoue S. // Chem. Lett. 1987. P. 991.
 48. Inoue S. // Progr. Polymer Sci. 1988. V. 13. P. 63.
 49. Kuroki M., Aida T., Inoue S. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 1305.
 50. Yashihika W., Aida T., Inoue S. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2612.
 51. Inoue S. // Polymer Prep. 1990. V. 31. № 1. P. 70.
 52. Webster O. W., Hertler W. R., Sogah D. Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5706.
 53. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соединения. 1985. Т. 27А. С. 1571.
 54. Sogah D. Y., Hertler W. R., Webster O. W., Cohen G. M. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1475.
 55. Hertler W. R., Rajan Babu T. V., Ovenall D. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 5841.
 56. Müller A. H. E. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1990. V. 32. P. 87.
 57. Müller A. H. E. // Recent advances in mechanism and synthetic aspects of polymerization/Ed. M. Fontanille, Guyot A. Reidel Publ. Company. 1987. P. 23.
 58. Brittain W. J., Dicker J. B. // Macromolecules. 1988. V. 22. P. 1054.
 59. Miller J., Jenkins A. D., Tsartolia B. // Polymer Bull. 1988. V. 20. P. 247.
 60. Müller A. H. E. // Comprehensive polymer science/G. Allen, J. C. Bevington eds. Oxford, 1988. V. 3. P. 387.
 61. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономарев В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 733.
 62. Минскер К. С., Карласас М. М., Зайков Г. К. // Там же. 1986. Т. 55. С. 29.
 63. Кренцель Б. А., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соединения. 1989. Т. 31А. С. 1123.
 64. Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А. Каталитическая полимеризация диенов. М.: Наука, 1990. 241 с.
 65. Kaminsky W., Sinn H. // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 99.
 66. Kaminski W., Miri M., Sinn H., Woldt R. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. S. 417.
 67. Kaminski W. // Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 149. S. 149.
 68. Cooper W. // Comprehensive chemical kinetics/Ed. C. H. Bamford. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. 1976. V. 15. P. 133.
 69. Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. S. 399.
 70. Soga K., Shiono T., Takemura S., Kaminsky W. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1987. V. 8. P. 310.
 71. Kaminsky W. // IUPAC Symp. on mechanism and kinetics of polymerization. Paris. 1990. P. 17.
 72. Fink G., Fenzl W., Mynott R. // Proceedings intern. symp. on olefin polymerization. Tokyo, 1986. P. 215.

73. Fink G., Rottler R., Kreiter C. G. // Angew. Makromol. Chem. 1981. B. 96. S. 1.
74. Fink G., Schnell D. // Ibid. 1982. B. 105. S. 15.
75. Fink G., Schnell D. // Ibid. S. 31.
76. Fink G., Schell D. // Ibid. S. 39.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР, Петербург

New directions of investigation of ionic polymerisation

Erussalimsky B. L.

Results of the original studies on the mechanism of the formation of macromolecules in the ionic systems have been discussed. They include polymerisation with the living carbocation chains participation; cationic processes, proceeding through the step of the monomer activation; anionic polymerisation, initiated by alumino - and zinc porphyrines; polymerisation of olefines on the homogeneous Ziegler - Natta catalysts with the distinguished high activity.

The bibliography includes 76 references.