



С. В. Костюк, И. В. Василенко,
Ф. Н. Капуцкий, А. В. Радченко, А. Н. Фролов,
Ю. А. Пискун, Д. И. Шиман, Л. В. Гапоник

ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ КАТИОННОЙ, КООРДИНАЦИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ВЫСШИХ α -ОЛЕФИНОВ

Одной из основных задач современной химии полимеров является тщательный контроль над свойствами (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, функциональность) и структурой (регио- и стереорегулярность) синтезируемых полимеров. Не меньший интерес на сегодняшний день представляет также синтез различных макромолекулярных архитектур: блок-сополимеров, звездообразных (со)полимеров, полимерных сеток, макрономеров, самоорганизующихся полимерных систем и т. д. Наиболее подходящий метод синтеза таких материалов — контролируемая полимеризация, которая может протекать по катионному [1, 2], анионному [3], радикальному [4] и координационному [5] механизмам. Как правило, только последний из перечисленных выше методов позволяет получать стереорегулярные полимеры (изотактические, синдиотактические, гемиизотактические, стереоблочные и т. д.), микроструктура которых контролируется строением и симметрией каталитического комплекса [6]. Главное направление проводимых в данной области исследований — это поиск новых, более эффективных, каталитических систем контролируемой полимеризации олефинов.

В данном обзоре будут представлены результаты исследований, проводимых в лаборатории физической химии и модификации целлюлозы в течение последних 5 лет по двум основным направлениям: первое — контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных (А. В. Радченко, А. Н. Фролов); второе — полимеризация и сополимеризация олефинов на гомогенных и гетерогенных катализаторах Циглера — Натта (И. В. Василенко). Также будет уделено внимание исследованиям контролируемой радикальной (Д. И. Шиман) и анионной полимеризации с раскрытием цикла (ϵ -капролактама, ϵ -капролактон) (Ю. А. Пискун, И. В. Василенко), начатым в лаборатории несколько лет назад.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Контролируемая катионная полимеризация представляет наибольший интерес для синтеза функционализированных полимеров на основе изобутилена, виниловых эфиров, стирола и его производных (мономеров, полимеризующихся только по катионному механизму), а также термоэластопластов — тройных блок-сополимеров изобутилена со стиролом или его производными. Как правило, для проведения контролируемой катионной полимеризации необходимым требованием является присутствие в системе подходящего инициатора (вещества, способного легко ионизироваться под действием кислоты Льюиса), соинициатора (кислоты Льюиса (LA)) и электронодонорного компонента (ED), причем $[LA] \gg \gg [ED]$. В настоящее время в синтезе полиизобутилена и блок-сополимеров на его основе как в фундаментальных исследованиях, так и в промышленности часто используемой кислотой Льюиса является $TiCl_4$. Однако применение его характеризуется рядом недостатков: 1) необходим большой избыток $TiCl_4$ по отношению к инициатору для достижения оптимальной скорости процесса; 2) образование после дезактивации катализатора большого количества трудноудаляемого из полимера TiO_2 . Более того, поскольку общее свойство всех ионных процессов — это их высокая чувствительность даже к следам влаги в системе, то полимеризацию обычно проводят в инертной атмосфере и при тщательной осушке всех растворителей и реагентов. Все это существенно затрудняет применение методов контролируемой катионной полимеризации в промышленности.

Учитывая вышесказанное, наши исследования в области контролируемой катионной полимеризации протекают в двух направлениях. Первое — это разработка новой каталитической системы для контролируемой катионной полимеризации стирола и получения его блок-сополимеров с изобутиленом с использованием $AlCl_3$ в качестве соинициатора — кислоты Льюиса, наиболее широко используемой в промышленности. Второе — это поиск новых катализаторов, способных инициировать контролируемую катионную полимеризацию олефинов в присутствии воды или даже в водной эмульсии или суспензии. Последние процессы наиболее привлекательны для промышленности, поскольку вода — дешевый, нетоксичный и экологически безопасный растворитель, а полученные таким образом полимеры легко отделяются от реакционной среды или используются без выделения в виде латекса.

Полимеризация в присутствии классических кислот Льюиса

Основная проблема при использовании $AlCl_3$ в процессах катионной полимеризации — это его чрезвычайно высокая льюисовская кислотность, что приводит к протеканию наряду с ростом цепи побочных процессов: необратимого обрыва цепи, передачи цепи на мономер. Полимеризационные процессы с участием $AlCl_3$ также часто проходят гетерогенно из-за его плохой растворимости в обычных органических растворителях. Ввиду этого какие-либо данные о реализации контролируемой катионной полимеризации в присутствии $AlCl_3$ в научной литературе до недавнего времени отсутствовали.

Учитывая ранние исследования нашей лаборатории по изучению процессов комплексообразования различных алюминийорганических соединений с про-

стыми эфирами [7], было предположено, что использование эфиров трихлорида алюминия в качестве соинициатора полимеризации вместо индивидуального AlCl_3 позволит, с одной стороны, понизить его льюисовскую кислотность, а с другой — повысить растворимость в органических растворителях. Проведенные исследования показали, что полимеризация стирола в присутствии комплекса трихлорида алюминия с дифениловым эфиром ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPh}_2$) протекает в гомогенных условиях, однако передача цепи является доминирующим процессом [8]. Увеличение прочности комплекса трихлорида алюминия с электронодонором за счет использования $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ в качестве соинициатора позволяет существенно снизить долю побочных реакций [9]. Однако и в этом случае полностью подавить реакцию передачи цепи не удалось, что, по-видимому, связано с еще достаточно высокой электрофильностью эфиров трихлорида алюминия.

Следующей идеей было использование в качестве инициаторов полимеризации алкилароматических спиртов, т. е. соединений, содержащих в своем составе донорные —ОН группы. В этом случае кислотность $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ может быть дальше понижена за счет *in situ* образования более слабой кислоты Льюиса (AlCl_2OH) при реакции $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ с инициатором [10]. Действительно, замена хлоридной группы в 1-хлор-1-фенилэтаноле на гидроксидную приводит к существенному сужению молекулярно-массового распределения (ММР) синтезируемых полимеров (рис. 1).

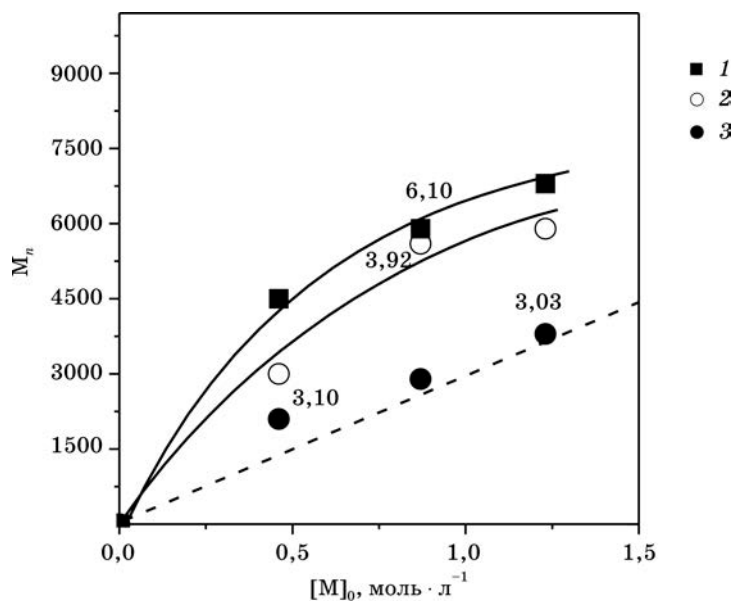


Рис. 1. Зависимость M_n от концентрации мономера при полимеризации стирола в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$, 1,2-дихлорэтан : гексан = 1,3 : 1 (об./об.) при -15°C : $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{I}] = 0,0375 \text{ M}$. Инициатор: 1-хлор-1-фенилэтан (1), 1-гидрокси-1-фенилэтан (2), 2-гидрокси-2-фенилпропан (3); $t_{\text{пм}} = 4 \text{ мин}$. Числа — это значения ММР. Пунктирная прямая соответствует значению M_n , рассчитанному из соотношения $M_n = [\text{M}]/[\text{I}] \times 104$

Каталитическая система 2-гидрокси-2-фенилпропан (CumOH)/AlCl₃ · OBu₂ инициирует контролируруемую катионную полимеризацию стирола: среднечисловая молекулярная масса (M_n) линейно увеличивается с повышением отношения [стирол]/[CumOH]. Причем, экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными (получены из предположения, что одна молекула инициатора образует одну полимерную цепь) (см. рис. 1), что указывает на отсутствие реакции передачи цепи [10]. Однако реакция полимеризации протекает с очень высокой скоростью (~90 % конверсии мономера за 5—10 с) и характеризуется высокой экзотермичностью ($\Delta T \sim 20$ °C), что, по-видимому, приводит к наблюдаемому уширению ММР до $M_w/M_n \sim 3,0$ (рис. 1).

Ранее нами было найдено, что использование избытка электронодонора по отношению к кислоте Льюиса при полимеризации стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан / TiCl₄ / Bu₂O приводит к существенному снижению скорости полимеризации и сужению молекулярно-массового распределения [11—13]. Ниже представлены результаты исследования полимеризации стирола на каталитической системе CumOH / AlCl₃ · OBu₂ в присутствии различных концентраций дибутилового эфира (Bu₂O) при -15 °C [14].

Так, независимо от концентрации Bu₂O экспериментальные значения M_n существенно превышают расчетные на начальном этапе полимеризации (рис. 2). Более того, среднечисловая молекулярная масса синтезируемых на каталитической системе CumOH / AlCl₃ · OBu₂ / Bu₂O полимеров уменьшается с ростом кон-

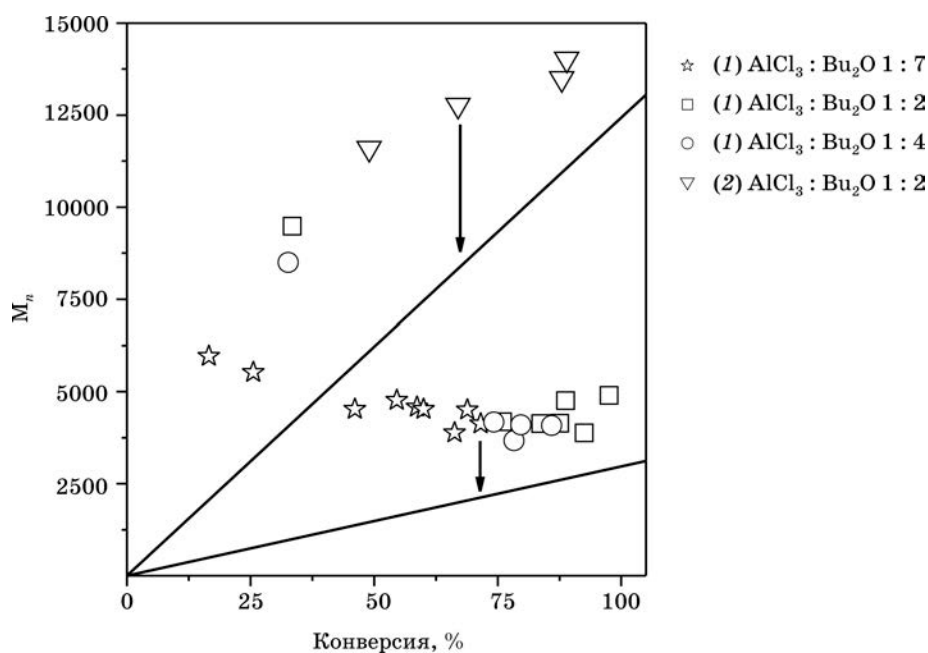


Рис. 2. Зависимость M_n от конверсии мономера при полимеризации стирола на каталитической системе CumOH / AlCl₃ · OBu₂ в смеси растворителей 1,2-дихлорэтан : гексан 55 : 45 (об./об.) при -15 °C: $[M]_0 = 1,0$ М; 1 — [CumOH] = $3,5 \cdot 10^{-2}$ М; [AlCl₃ · OBu₂] = $4,7 \cdot 10^{-2}$ М; 2 — [CumOH] = $0,9 \cdot 10^{-2}$ М; [AlCl₃ · OBu₂] = $1,2 \cdot 10^{-2}$ М

версии до ~50 %, а затем практически не изменяется (см. рис. 2), а ММР достаточно широкое ($M_w/M_n \sim 2,6-2,8$). Увеличение концентрации электронодонора (Bu_2O) способствует протеканию контролируемой полимеризации, что выражается в существенном сужении ММР образующихся полимеров ($M_w/M_n = 2,2-2,4$ и $1,8-2,0$ для соотношений $\text{AlCl}_3/\text{Bu}_2\text{O}$ 1 : 4 и 1 : 7 соответственно). Такое поведение исследуемой системы, на наш взгляд, обусловлено тем, что расчетная степень полимеризации, задаваемая отношением концентрации мономера (М) к концентрации инициатора (I) ($[M] / [I] \sim 30$), меньше, чем число молекул мономера, присоединяющихся к активному центру за один цикл ионизации — коллапса ионной пары [14]. Для подтверждения данного предположения была исследована полимеризация стирола при большем соотношении $[M] / [I]$ (около 110). Как видно из рис. 2, в данном случае среднечисловая молекулярная масса синтезируемых полимеров увеличивается с конверсией мономера, хотя экспериментальные значения M_n несколько превышают расчетные, а молекулярно-массовое распределение становится очень широким к концу процесса полимеризации ($M_w/M_n \sim 5,6$). Следует также отметить, что все синтезированные полимеры, согласно данным ^1H ЯМР-спектроскопии, содержат фрагмент инициатора на одном конце цепи и преимущественно хлорид-анион — на другом ($F_n(\text{Cl}) = 0,7-0,9$).

Одним из основных доказательств протекания контролируемой полимеризации является пропорциональное увеличение молекулярной массы полимеров при введении в систему новой порции мономера в результате конверсии первой ≤ 99 %. Как видно из рис. 3, введение в систему второй и третьей порций стирола приводит к увеличению молекулярной массы синтезируемых по-

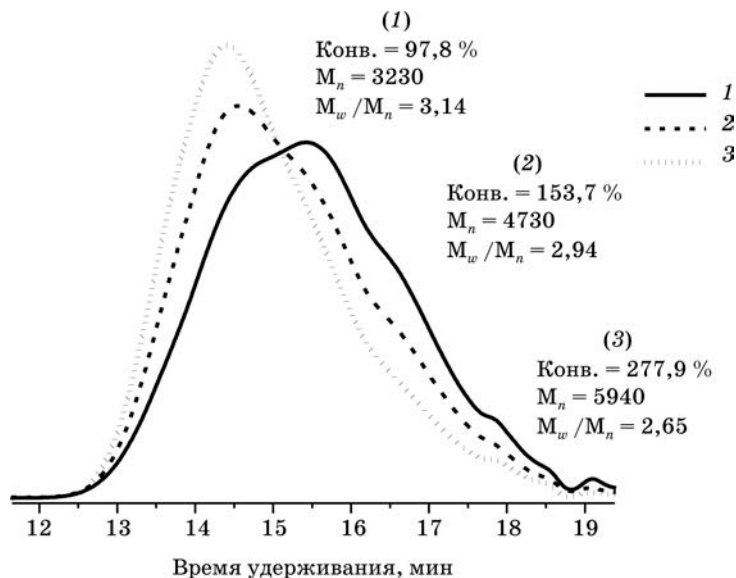


Рис. 3. Гель-хроматограммы полистиролов, полученных под действием иницирующей системы $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ в смеси растворителей 1,2-дихлорэтан : гексан 55 : 45 (об./об.) при -15 °C: $[\text{CumOH}] = 4,6 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 6,4 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{Bu}_2\text{O}] = 6,4 \cdot 10^{-2}$ М; $\Delta[M]_0 = 0,84$ М; $t_{\text{пм}} = 5$ мин

лимеров (причем, в каждом случае M_n (эксп.) $\sim M_n$ (расч.)), а также к сужению молекулярно-массового распределения. Учитывая полученные результаты, можно заключить, что каталитическая система $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ инициирует контролируруемую катионную полимеризацию стирола при -15°C .

Поскольку основной целью наших исследований является синтез тройных блок-сополимеров стирола с изобутиленом, а контролируемая полимеризация изобутилена протекает только при температурах $\leq -60^\circ\text{C}$, то в дальнейшем нами была исследована полимеризация стирола на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ при -60°C (рис. 4) [15].

Как видно из рис. 4, M_n синтезируемых полимеров увеличивается с конверсией мономера, а молекулярно-массовое распределение остается достаточно узким в течение всей реакции полимеризации ($M_w/M_n \sim 1,6-1,9$). Полученные результаты указывают на протекание контролируемой катионной полимеризации стирола в системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{пиридин (Py)}$ при -60°C . В дальнейшем нами планируется изучение полимеризации изобутилена и его блок-сополимеризации со стиролом на разработанной каталитической системе.

Таким образом, инициирующая система $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ позволяет проводить контролируемую катионную полимеризацию стирола при -15°C . В данных условиях могут быть получены полимеры с контролируемой соотноше-

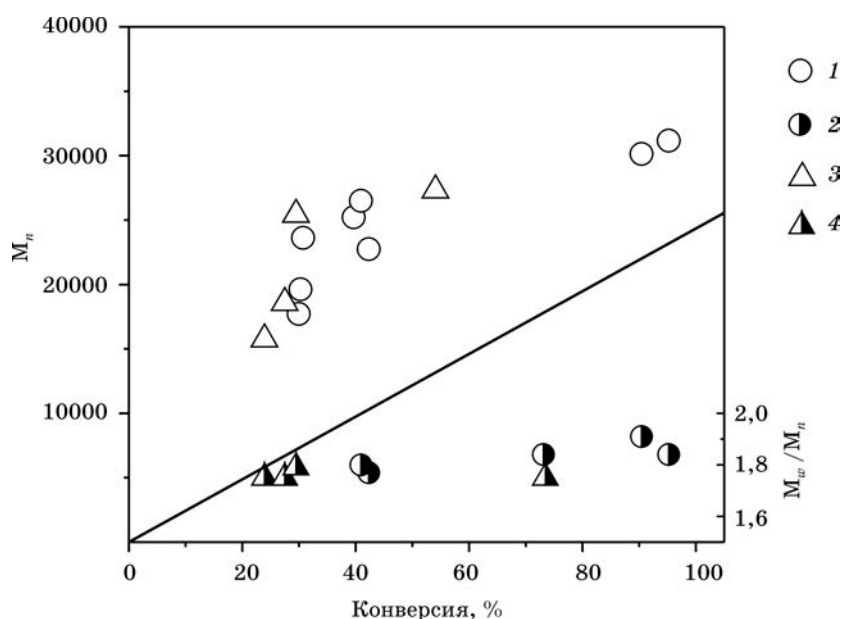


Рис. 4. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации стирола под действием инициирующей системы $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Py}$ при -60°C в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{гексан}$: 1, 2 — 60/40 об./об.; 3, 4 — 40/60 об./об.: $[\text{CumOH}] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Py}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

нием $[M]/[I]$ молекулярной массой ($M_n \leq 15\,000$ г/моль), достаточно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \sim 1,8\text{—}3,0$) и содержащие фрагмент инициатора на одном конце цепи и хлорид-анион — на другом ($F_n(\text{Cl}) = 0,75\text{—}0,9$). При полимеризации стирола на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Ru}$ при -60 °С также протекает контролируемая катионная полимеризация стирола ($M_n \leq 40\,000$ г/моль; $M_w/M_n \sim 1,6\text{—}1,9$). Исследования, проводимые в настоящее время в лаборатории, направлены на реализацию контролируемой катионной полимеризации изобутилена и его блок-сополимеризации со стиролом.

Полимеризация в присутствии воды или в водной среде

Примеси воды, присутствующие в системе, могут использоваться в качестве инициатора полимеризации, если $[\text{H}_2\text{O}] \ll [\text{LA}]$. Например, каталитическая система $\text{H}_2\text{O} / \text{AlCl}_3$ применяется в промышленности для получения бутылкаучука. Присутствие в системе избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, как правило, приводит к ее гидролизу и соответственно к полной дезактивации активных центров.

В 1999 г. Савамото с сотрудниками сообщили о катионной полимеризации *n*-метоксистирола (*p*MOS) в водной суспензии, катализируемой $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) — кислотой Льюиса, устойчивой к гидролизу водой. Далее было показано, что полимеризация *n*-метоксистирола в исследуемых условиях протекает по механизму традиционной катионной полимеризации, а $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ не активен в полимеризации других мономеров (стирол, изобутилен и т. д.), что существенно снижает интерес к данному процессу со стороны промышленности. Позднее Савамото была предложена другая иницирующая система контролируемой катионной полимеризации, где в качестве инициатора были использованы различные алкилароматические спирты (ROH), а в качестве соинициатора — $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Иницирующая система $\text{ROH} / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ оказалась эффективной в реализации контролируемой катионной полимеризации стирола и его производных в условиях, когда $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{LA}]$ (см. работы [16, 17] для более подробной информации о полимеризации в системах на основе $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Однако недавно нами было показано, что система $\text{ROH}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ иницирует контролируемую катионную полимеризацию стирола только в условиях небольшого избытка воды по отношению к кислоте Льюиса ($[\text{H}_2\text{O}] / [\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2] \sim 2$), тогда как при проведении процесса в водной суспензии происходит полная дезактивация каталитической системы (конверсия мономера не превышает 5 %) [18].

Несколько лет назад в ходе исследований, выполняемых нами совместно с Франсуа Ганашо (Institut Charles Gerhardt, Montpellier, France) в рамках грантов NATO, INTAS и БРФФИ, была предложена новая система на основе триспентафторфенилборана ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) и 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)этана (MeOPhEtOH), способная иницировать контролируемую катионную полимеризацию олефинов как в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, так и в водной среде.

Полимеризация *n*-метоксистирола. Первым этапом данной работы являлся поиск оптимальных условий для реализации контролируемой катионной полимеризации *n*-метоксистирола в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса. Было найдено, что при полимеризации *n*-метоксистирола в смеси растворителей $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 : 1 (об./об.) при 20 °С протекает контролируемая катионная полимеризация: молекулярная масса получаемых полимеров возрастает с увеличением конверсии мономера, экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными, а введение второй порции мономера приводит к удвоению M_n [16]. Более того, увеличение содержания воды в системе практически не влияет на молекулярную массу синтезируемых полимеров (рис. 5): даже в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса практически все цепи образуются из молекул инициатора, а вода не участвует в иницировании полимеризации. Заметное отклонение экспериментальных значений молекулярных масс от расчетных наблюдается только при достаточно высокой концентрации воды в системе ($[\text{H}_2\text{O}] = 0,5 \text{ M}$). Молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров во всех случаях очень узкое ($M_w/M_n \leq 1,3$) и сужается с увеличением содержания воды в системе [19].

Использование иницирующей системы $\text{MeOPhEtOH} / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ для полимеризации *n*-метоксистирола в водной дисперсии ($\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ 3 : 2 (об./об.)) позволило *впервые* провести контролируемую катионную полимеризацию в водной среде [16]. Действительно, молекулярная масса получаемых полимеров обратно пропорциональна концентрации инициатора и увеличивается с конверсией мономера (рис. 6, а), а ММР достаточно узкое ($M_w/M_n \leq 1,4$). Интересно, что M_n практически не меняется в начале полимеризации (до 50 % конверсии мономера), а затем резко увеличивается (см. рис. 6, а) [16].

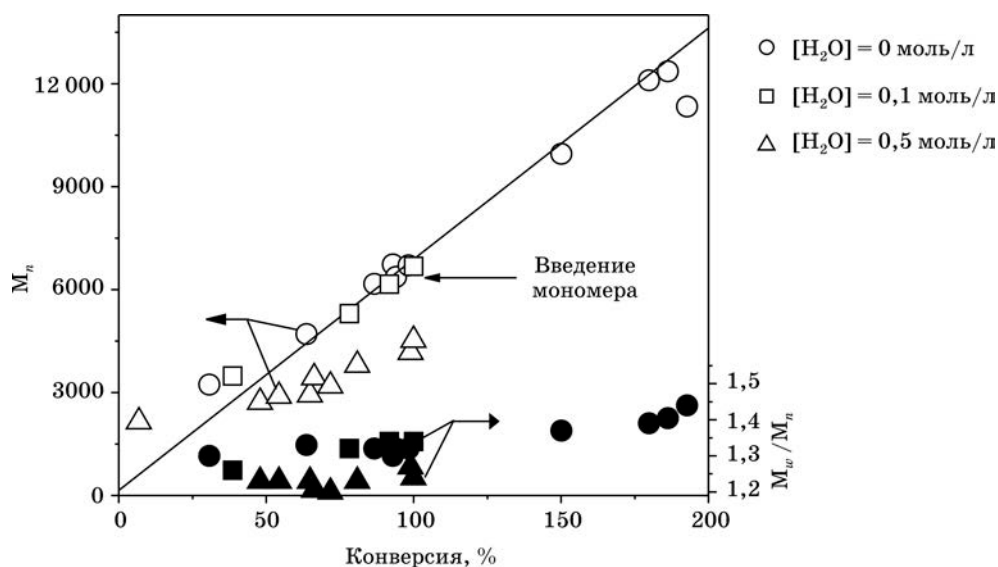


Рис. 5. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации *n*-метоксистирола (*p*MOS) на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH} / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 : 1 (об./об.) при 20 °С: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,026 \text{ M}$; $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,0085 \text{ M}$; $[\text{pMOS}]_1 = [\text{pMOS}]_2 = 0,43 \text{ M}$

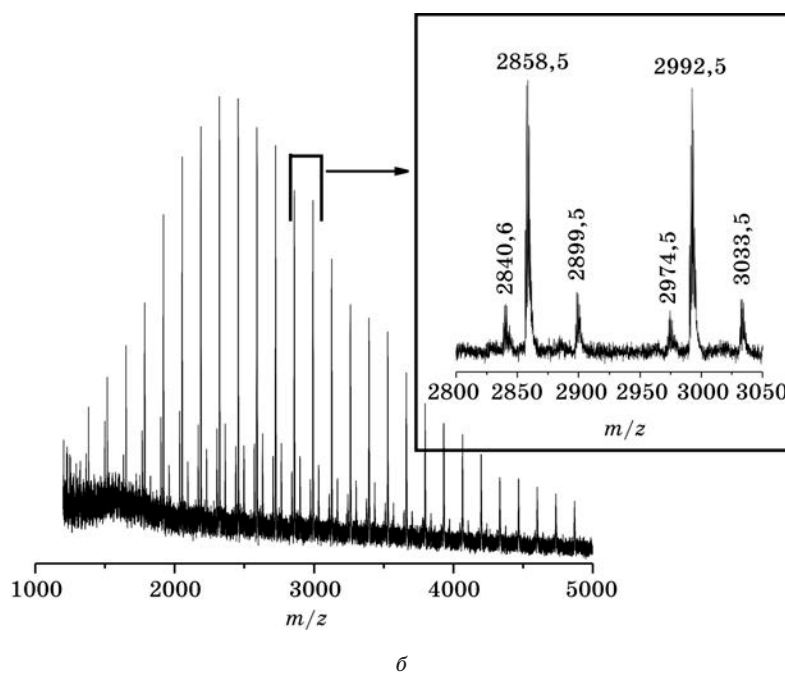
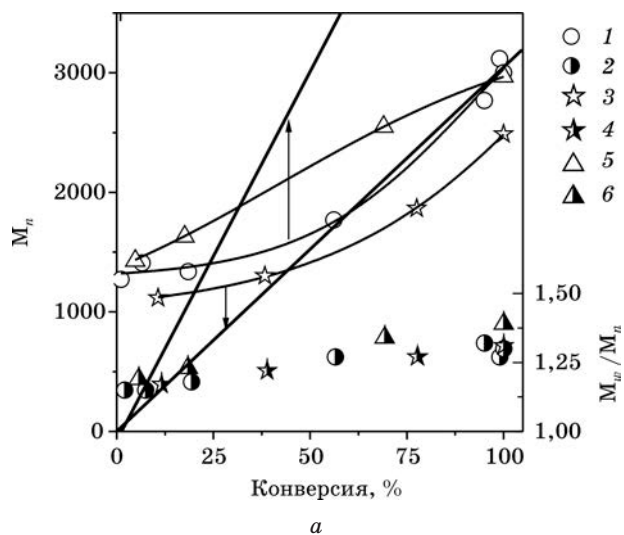


Рис. 6. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации *p*-метоксистирола на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH} / \text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 40°C в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ 3 : 2 (об./об.): $[\rho\text{MOS}] = 0,78 \text{ M}$; $[\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,022 \text{ M}$. Концентрация инициатора: 1, 2 — $0,018 \text{ M}$; 3, 4 — $0,034 \text{ M}$; 5, 6 — без инициатора (а); MALDI-TOF-MS спектр *p*-метоксистирола (б)

Согласно данным MALDI-TOF-MS, полимеры, полученные при полимеризации *n*-метоксистирила в водной дисперсии, содержат исключительно фрагмент инициатора на одном конце цепи и —ОН-группу на другом (см. рис. 6, б), что указывает практически на полное отсутствие побочных процессов. Следует также отметить, что такие полимеры представляют интерес в качестве блоков или макрономеров при конструировании более сложных макромолекулярных архитектур.

Для объяснения полученных результатов был предложен следующий механизм полимеризации в водной дисперсии (H_2O / CH_3CN): на первых стадиях реакции процесс протекает на границе раздела фаз, где образуются олигомеры с —ОН концевой группой; при достижении определенного размера («критической» степени полимеризации) олигомеры диффундируют внутрь капли мономера. Основная функция ацетонитрила заключается в переносе $B(C_6F_5)_3$ во внутрь капли мономера в виде комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$ (комплекс $B(C_6F_5)_3 \cdot 2H_2O$, образующийся в избытке воды, гидрофилен, поэтому находится в водной фазе и не способен проникать внутрь капли мономера). Реактивация гидроксилсодержащих олигомеров *n*-метоксистирила внутри капли мономера протекает под действием свободного $B(C_6F_5)_3$, образующегося при диссоциации его комплекса с ацетонитрилом, благодаря чему и происходит увеличение молекулярной массы (схема 1) [16].

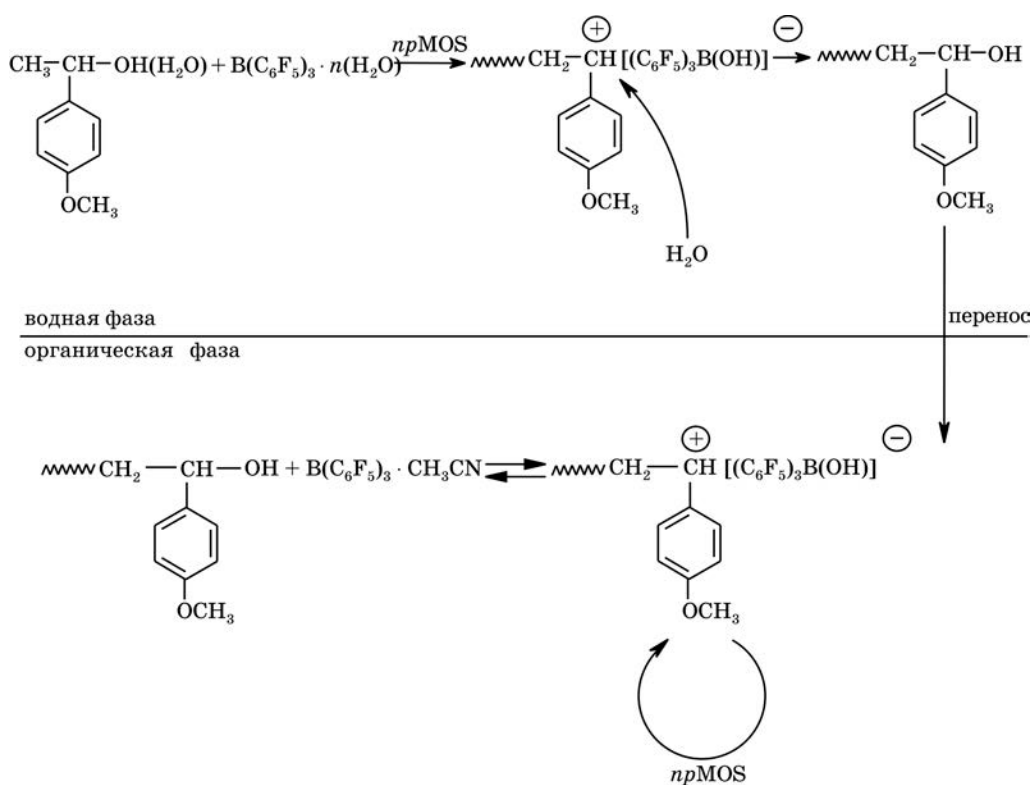


Схема 1. Механизм полимеризации *n*-метоксистирила в водной дисперсии на каталитической системе MeOPhEtOH/ $B(C_6F_5)_3$

Полимеризация стирола. Каталитическая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ также оказалась эффективной для реализации контролируемой катионной полимеризации стирола в присутствии воды. Как видно из рис. 7, в отсутствие инициатора протекает обычная (неконтролируемая) катионная полимеризация стирола. При использовании невысоких концентраций инициатора экспериментальные значения молекулярной массы несколько меньше, чем расчетные, что указывает на параллельное протекание инициирования полимеризации примесями протонодонорных соединений. Если применяется более высокая концентрация инициатора, экспериментальные значения M_n хорошо согласуются с расчетными, а ММР полимера достаточно узкое ($M_w/M_n \sim 1,6$) (см. рис. 7). Введение новой порции мономера приводит к удвоению молекулярной массы полимера без существенного расширения его молекулярно-массового распределения [20]. Таким образом, полученные результаты указывают на протекание контролируемой катионной полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в CH_2Cl_2 при 20°C в присутствии воды.

Далее иницирующая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ была использована для полимеризации стирола в водной суспензии. Как видно из рис. 8, а, в данных условиях полимеризация протекает в каплях мономера размером несколько микрометров, равномерно распределенных в водной фазе. Интересно, что в данном случае, в отличие от полимеризации в растворе, в отсутствие инициатора полимеризация практически не протекает ($\sim 5\%$ конверсии за 150 ч), тогда как увеличение концентрации инициатора приводит к возраста-

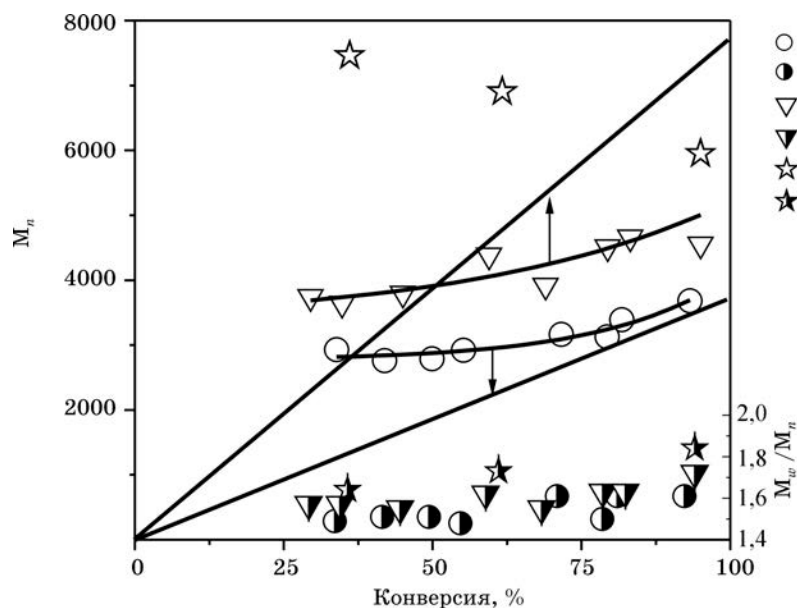
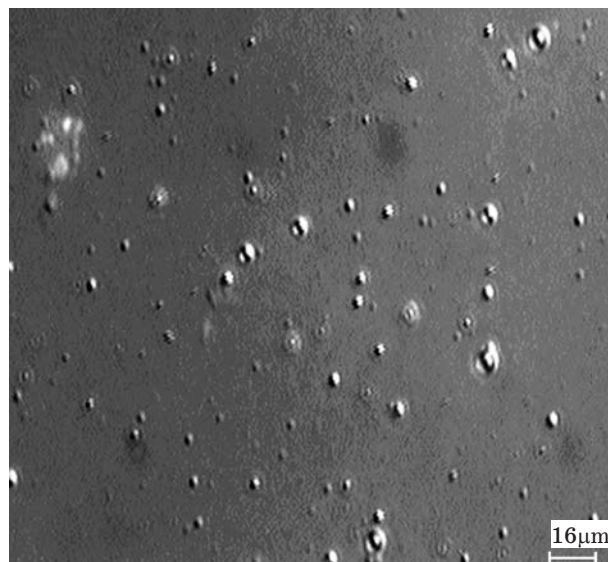
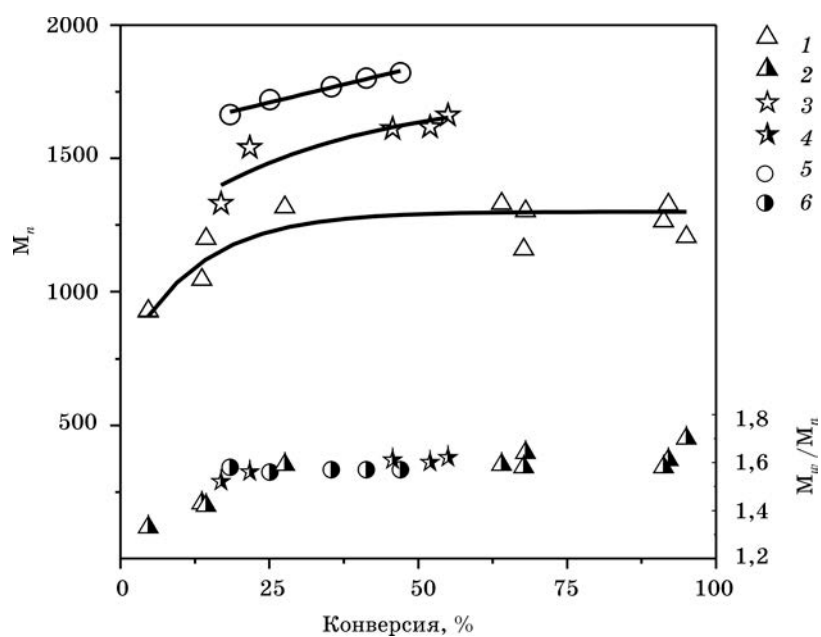


Рис. 7. Зависимость M_n и ММР полимера от конверсии мономера для полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в CH_2Cl_2 при различных концентрациях инициатора: $[\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,052 \text{ M}$; $[\text{St}] = 0,65 \text{ M}$. Инициатор: 1, 2 — $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,019 \text{ M}$; 3, 4 — $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,009 \text{ M}$; 5, 6 — без инициатора



a



b

Рис. 8. Микрофотография суспензии, получаемой при полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (a); зависимость M_n и M_w/M_n для полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 20°C в водной суспензии: $[\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{M}] = 1,0 \text{ M}$; концентрация инициатора: 1, 2 — $0,074 \text{ M}$; 3, 4 — $0,033 \text{ M}$; 5, 6 — $0,017 \text{ M}$ (б)

нию как скорости полимеризации, так и максимальной конверсии мономера (конверсия ~100 % достигается при $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,017 \text{ М}$) [20]. Среднечисловая молекулярная масса синтезированных полимеров практически не изменяется с ростом конверсии мономера и уменьшается с ростом концентрации инициатора (рис. 8, б). Это указывает на то, что в исследуемых условиях M_n полимеров не зависит от отношения $[\text{M}]/[\text{I}]$, т. е. полимеризация неконтролируемая. Нами было предположено, что в исследуемой системе молекулярная масса полимеров зависит от свойств границы раздела фаз. Так, увеличение концентрации инициатора повышает полярность границы раздела фаз. В результате она содержит больше воды и, следовательно, скорость обрыва цепи через воду увеличивается, что приводит к уменьшению молекулярной массы синтезированных полимеров [20].

Необходимо отметить, что при полимеризации стирола в водной суспензии, как и в случае полимеризации *n*-метоксистирола, образуются макромолекулы, содержащие в своем составе исключительно фрагмент инициатора в качестве головной группы и гидроксильную группу на конце цепи.

Полимеризация циклопентадиена. Полициклопентадиен — ценный крупнотоннажный полимер, получаемый в промышленности катионной полимеризацией циклопентадиена (CPD) в среде тщательно осушенных органических растворителей. Поэтому реализация контролируемой катионной полимеризации циклопентадиена в присутствии воды ($[\text{H}_2\text{O}] > [\text{LA}]$) и в водной среде представляет значительный интерес. На рис. 9 представлены результаты исследования полимеризации циклопентадиена при различных концентрациях воды на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 20 °С. Так, увеличение

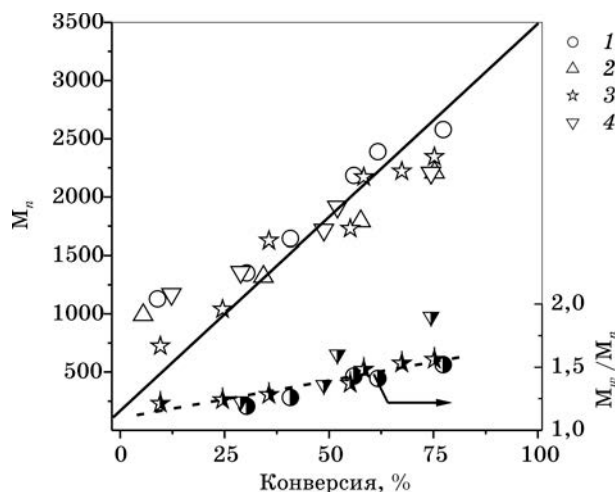


Рис. 9. Зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии мономера для полимеризации циклопентадиена в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 20 °С и различных концентрациях воды: $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,019 \text{ М}$, $[\text{CPD}] = 1,0 \text{ М}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,04 \text{ М}$. Концентрация воды: 1 — 0,04 М; 2 — 0,12 М; 3 — неосушенные растворители; 4 — 0,22 М

концентрации воды в системе хоть и приводит к заметному уменьшению скорости полимеризации [17], однако не оказывает существенного влияния на изменение молекулярной массы полимера с конверсией мономера: для всех исследованных концентраций воды M_n линейно возрастает с увеличением конверсии мономера, а экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными. Следует отметить, что молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров монотонно расширяется с конверсией, что может указывать на протекание в системе побочных процессов: необратимого обрыва цепи или изомеризации активных центров полимеризации [17]. Однако даже в этом случае молекулярно-массовое распределение полимеров остается достаточно узким ($M_w/M_n \leq 1,5$).

Исследование структуры полимеров методом ^1H ЯМР-спектроскопии показало, что синтезированные полициклопентадиены содержат в своем составе преимущественно фрагмент инициатора на одном конце цепи и гидроксильную группу на другом (схема 2). Это подтверждает то, что полимеризация циклопентадиена на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ протекает по механизму «живых» цепей через обратимую активацию группы $-\text{CH}-\text{OH}$ инициатора или макромолекулы кислотой Льюиса [17]. Необходимо отметить, что каталитическая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ характеризуется высокой региоселективностью в полимеризации CPD в исследуемых условиях (содержание 1,4-звеньев в цепи полимера достигает 70 %) (см. схему 2) [17].

При полимеризации циклопентадиена на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в водной суспензии образуются олигомеры ($M_n \leq 1000$ г/моль) с относительно широким ММР ($M_w/M_n \sim 2,2$), содержащие преимущественно гидроксильные группы на конце цепи. Конверсия мономера в исследованных условиях, как правило, не превышает 40 % из-за конкурирующей с реакцией роста цепи димеризацией мономера [17].

Резюмируя представленные выше результаты, необходимо отметить, что каталитическая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с «классическими» системами контролируемой катионной полимеризации: 1) полимеризация протекает по механизму «живых» цепей даже в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, что позволяет использовать реагенты без предварительной осушки; 2) реакция проводится при комнатной температуре в отличие от большинства «классических» процессов, требующих низких температур; 3) позволяет синтезировать

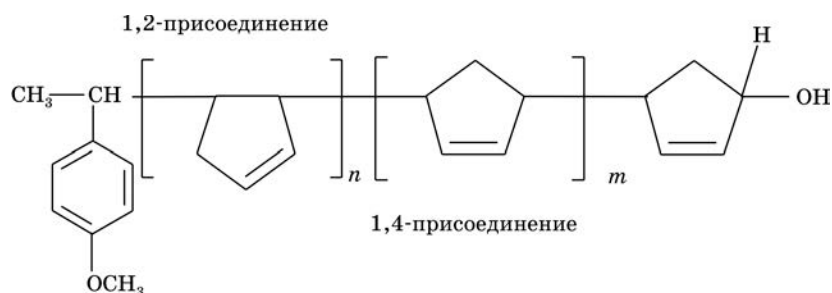


Схема 2. Структура полициклопентадиена, синтезируемого на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

полимеры с исключительно гидроксильными группами на конце цепи; 4) может быть использована в водной среде (суспензия, дисперсия, эмульсия). Все это определяет перспективность исследований контролируемой катионной полимеризации олефинов в присутствии воды с практической точки зрения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА – НАТТА

Огромный интерес исследователей к синтезу полиолефинов обусловлен прежде всего их интенсивным использованием в промышленности: более 68 % всех выпускаемых пластиков приходится на полиолефины. Большинство исследований в этой области направлено на разработку более активных, стереоспецифичных, стабильных и синтетически доступных каталитических систем полимеризации олефинов. В настоящее время в нашей лаборатории исследования координационной полимеризации проводятся главным образом по двум направлениям: первое — полимеризация высших α -олефинов; второе — поиск новых каталитических систем синдиоспецифической полимеризации стирола. Выбор объектов исследования был обусловлен тем, что полимеризация высших α -олефинов на сегодняшний день наименее исследована, чем, например, полимеризация этилена или пропилена. В то же время полимеры на основе высших α -олефинов перспективны для использования в качестве модификаторов структуры нефти с повышенным содержанием парафина, понижающих ее температуру застывания, а также в качестве добавок к синтетическим маслам и др. Синдиотактический полистирол является перспективным инженерным пластиком, характеризующимся замечательным балансом механических, диэлектрических свойств, высокой стойкостью к действию органических растворителей, щелочей и кислот. Считается, что уже в ближайшие годы синдиотактический полистирол создаст конкуренцию классическим термопластам, получаемым методом поликонденсации.

Полимеризация высших α -олефинов

Полимеризация на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта. Каталитические системы различного типа были исследованы нами в координационной полимеризации гексена-1: традиционные, нанесенные титан-магниево-металлоценовые. Поскольку при полимеризации высших α -олефинов на традиционных катализаторах Циглера — Натта, как правило, образуются только олигомерные продукты [6], нами была использована модифицированная каталитическая система: $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ [21, 22]. Было изучено влияние температуры процесса на активность данной каталитической системы в полимеризации гексена-1 и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Как видно из рис. 10, а, при 25 °С каталитическая система характеризуется наибольшей активностью (220 г полигексена-1 (ПГ)/г Ti · ч), которая быстро падает со временем полимеризации. Такое резкое снижение активности катализатора может быть объяснено затруднением диффузии мономера к активным

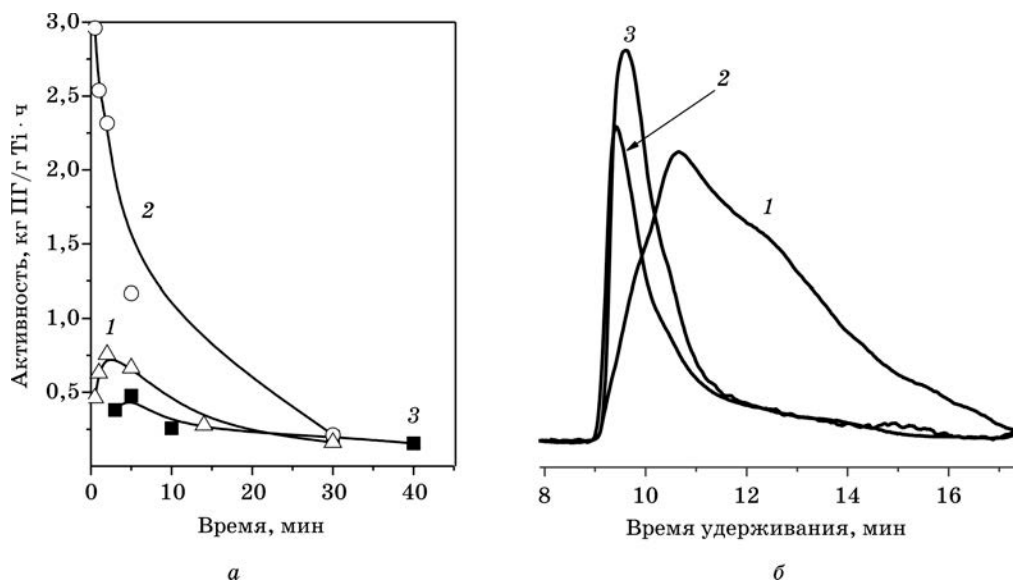


Рис. 10. Зависимость активности каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ от времени полимеризации при различных температурах: 1 — 15 °С; 2 — 25 °С; 3 — 45 °С (а); кривые молекулярно-массового распределения: 1 — полигексен-1 ($M_w \cdot 10^{-6} = 0,48$; $M_w/M_n = 7,10$); 2 — сополимер стирол — гексен-1 ($M_w \cdot 10^{-6} = 1,57$; $M_w/M_n = 1,29$); 3 — полистирол ($M_w \cdot 10^{-6} = 1,51$; $M_w/M_n = 1,21$) (б)

центрам, поскольку уже спустя 10—15 с после начала полимеризации реакционная смесь становится чрезвычайно вязкой. При другой температуре (15 °С или 45 °С) активность достигает максимума в течение 2,5—5 мин, а затем значительно уменьшается с дальнейшим выходом на плато. Низкая активность катализатора при температуре выше 25 °С, вероятно, обусловлена высокой скоростью дезактивации активных центров полимеризации, а при низкой температуре — медленной активацией катализатора [22].

Средневязкостная молекулярная масса синтезируемого полигексена-1 растет (до $M_n \sim 10^6$ г/моль), а молекулярно-массовое распределение сужается с понижением температуры полимеризации. Все полученные полимеры обладают невысокой степенью изотактичности (содержание $[mmmm]$ пентад до 54 %), а также широким и полимодальным ММР ($M_w/M_n = 7—29$) (см. рис. 10, б), что может быть связано с образованием большого количества разных по активности центров полимеризации, а также с участием в активации TiCl_4 как $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, так и $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$.

Каталитическая система $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ оказалась также эффективной в сополимеризации гексена-1 со стиролом. На указанной системе были впервые синтезированы сополимеры стирола и гексена-1 с высоким содержанием стирола в сополимере (от 15 до 65 мол. %). Согласно данным ДСК и спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, сополимеры состоят из отдельных блоков изотактических полистирола и полигексена-1, статистически распределенных по полимерной цепи ($r_{\text{St}} = 0,89$, $r_{\text{гексен-1}} = 3,67$), причем длина полистирольных блоков регу-

лируется относительным содержанием стирола в исходной смеси мономеров [23]. Анализ кривых ММР полистирола, полигексена-1 и их сополимеров указывает на явное различие в форме пиков и ширине ММР (рис. 10, б). Если полистирол и сополимер стирола с гексеном-1 характеризуются унимодальным (с расширением в низкомолекулярную область) и достаточно узким ММР, то кривая распределения полигексена-1, как уже отмечалось выше, полимодальна, а его ММР — широкое (см. рис. 10, б). Более того, исследуемая каталитическая система позволяет получать сверхвысокомолекулярные сополимеры (M_w $1 \cdot 10^6$ — $1,8 \cdot 10^6$ г/моль) с достаточно узким ММР ($M_w/M_n = 1,2$ — $2,7$). Образование сополимеров с такими молекулярно-массовыми характеристиками свидетельствует о том, что стирол, вероятно, участвует в формировании более однородных и стабильных активных центров, обладающих одинаковой активностью [23].

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что хотя каталитическая система $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ и позволяет с достаточно высокой активностью синтезировать высокомолекулярные полимеры на основе гексена-1, стереоспецифичность данной системы невысокая. Ввиду этого нами была исследована полимеризация гексена-1 на нанесенных титан-магниевых катализаторах [24, 25], характеризующихся высокой стереоспецифичностью в полимеризации пропилена. Исследуемые каталитические системы были получены разными методами: 1) реакцией $TiCl_4$ с реактивом Гриньяра; 2) методом перекристаллизации $MgCl_2$ из 2-метил-2-пентанола в присутствии электронодонорных соединений (ЕД); 3) с исходным $MgCl_2$ (без обработки спиртом) с ЕД [24]. Нами было исследовано влияние способа получения нанесенных катализаторов, природы сокатализатора и электронодатора (внутреннего или внешнего) на активность каталитических систем в полимеризации гексена-1 и свойства образующихся полимеров (M_n , степень изотактичности — СИ) (подробнее см. [24, 25]).

Так, максимальная активность нанесенных катализаторов достигается при использовании триизобутилалюминия (ТИБА) в качестве сокатализатора. Показано, что катализаторы, синтезированные восстановлением $TiCl_4$ реактивом Гриньяра, в полимеризации гексена-1 (400 г полимера/г Ti · ч) активнее полученных методом перекристаллизации $MgCl_2$ из спирта (20 г полимера/г Ti · ч). Для всех исследованных нанесенных титан-магниевых катализаторов найдена общая закономерность: использование пространственно затрудненных алюминийорганических соединений в качестве сокатализаторов позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой (M_n). Молекулярная масса возрастает от $4 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$ г/моль в ряду: $Et_3Al < iBu_3Al < AlMgHex_5 < (iBu_2Al)_2O$ [24]. Нанесенный титан-магниевый катализатор с внутренним электронодонором (этилбензоат или дибутилфталат), активированный ТИБА, более стереоспецифичен в полимеризации гексена-1, чем каталитическая система $MgCl_2/TiCl_3/ТИБА$ (СИ составила 65 % и 55 % соответственно). Установлено, что введение в систему $MgCl_2/TiCl_3/ТИБА$ этилбензоата (ЭБ) в качестве внешнего донора ($[Al]/[ЭБ] = 10 : 1$) существенно повышает ее стереоспецифичность (СИ ~ 80%), при этом стереоспецифичность катализаторов, полученных по методу перекристаллизации, возрастает в значительно меньшей степени. Показано также, что катализаторы с внешним ЕД позволяют получать полимеры с высокой молекулярной массой и узким ММР [24].

Полимеризация на металлоценовых катализаторах. Металлоценовые катализаторы позволяют целенаправленно регулировать как регио- и стереохимию внедрения молекул мономера, так и (благодаря высокой однородности активных центров) молекулярную массу и ММР полимеров. Как правило, для достижения максимальной активности металлоценовых систем требуется большой избыток сокатализатора (полиметилалюмоксана, MAO). Однако высокая стоимость MAO существенно ограничивает использование металлоценовых систем в промышленности. Ниже приводятся результаты исследования влияния различных алюминийорганических соединений (Et_3Al , Hex_3Al , $i\text{Bu}_3\text{Al}$) на активность и стереоспецифичность металлоценовых катализаторов (*rac*- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (1), *rac*- $(\text{CH}_3)_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2$ (2)) в полимеризации олефинов, а также на свойства образующихся полимеров. Цель исследования — частичная или полная замена дорогостоящего MAO более дешевым алюминийалкилом.

Найдено, что замена половины MAO на линейный триалкилалюминий (Et_3Al или Hex_3Al) приводит к значительной потере активности катализатора и уменьшению выхода полиолефина независимо от длины алкильной группы в алюминийорганическом соединении. Однако если Et_3Al сильно снижает молекулярную массу, то добавление Hex_3Al не влияет на M_n образующихся полимеров [26]. Напротив, при замене части MAO на разветвленный $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (соотношение $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{MAO}$ 1 : 1) активность катализатора, M_n и СИ образующихся полимеров возрастают [26]. Учитывая это, влияние соотношения $i\text{Bu}_3\text{Al}$ к MAO на активность катализаторов (1) и (2) в полимеризации гексена-1 и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров и их СИ было изучено более детально (рис. 11) [26].

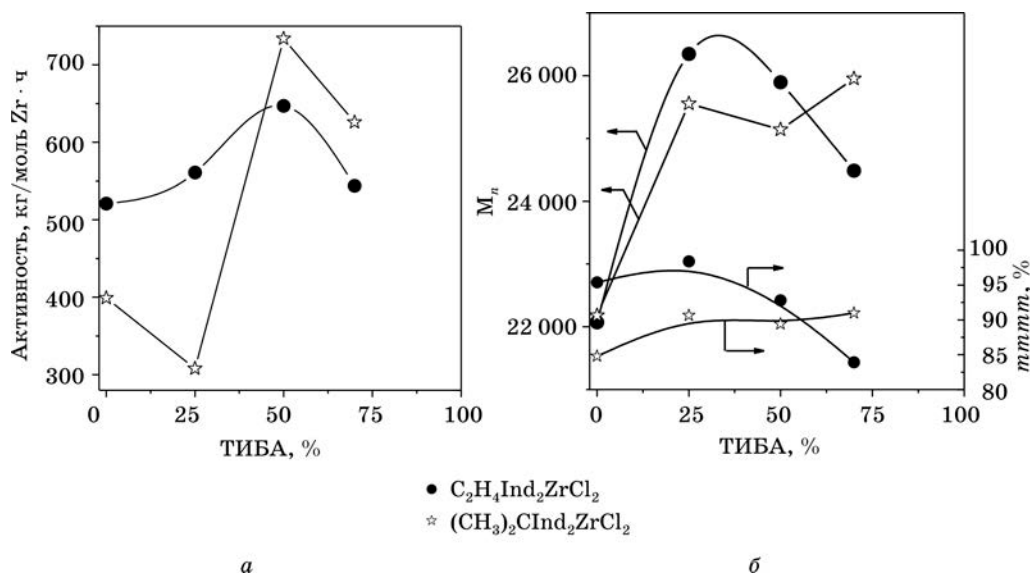


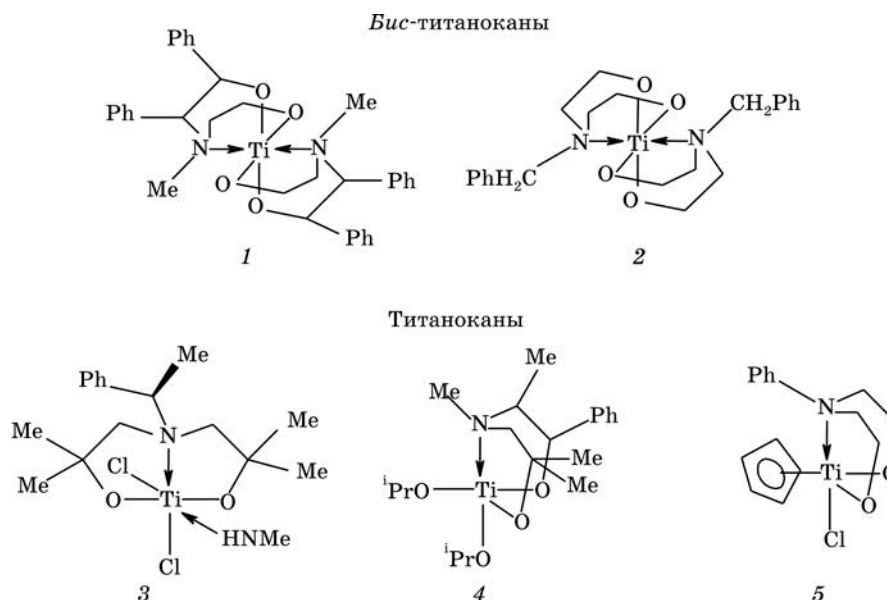
Рис. 11. Зависимость активности катализатора (а); M_n и содержания стерических [mmmm] пентад в полимере (б) от количества ТИБА в сокатализаторе при полимеризации гексена-1 в системах *rac*- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ТИБА}$ и *rac*- $(\text{CH}_3)_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ТИБА}$

Так, замена МАО на ТИБА повышает активность обоих исследованных катализаторов вплоть до соотношения ТИБА/МАО 1:1, хотя в случае полимеризации с катализатором (2) при низком содержании ТИБА в сокатализаторе наблюдается некоторое уменьшение его активности. При более высоком соотношении ТИБА/МАО = 2,3 : 1 активность катализаторов снижается, но она, тем не менее, выше, чем при их активации индивидуальным МАО (рис. 11, а). При полимеризации гексена-1 на каталитической системе *rac*-C₂H₄Ind₂ZrCl₂/МАО/ТИБА среднечисловая M_n и степень изотактичности полимеров увеличиваются до соотношения ТИБА/МАО 1 : 3, а затем уменьшаются (рис. 11, б). Напротив, и M_n , и степень изотактичности синтезированных полимеров возрастают с увеличением содержания ТИБА в сокатализаторе для системы *rac*-(CH₃)₂CInd₂ZrCl₂/МАО/ТИБА.

Таким образом, установлено, что линейные алюминийтриалкилы (Et₃Al, Hex₃Al) дезактивируют металлоценовые катализаторы и являются агентами передачи цепи, тогда как разветвленный ТИБА существенно повышает их активность и M_n синтезируемых полимеров. Обе каталитические системы проявляют максимальную активность (650—750 кг полимера/моль Zr · ч) и стереоспецифичность (содержание изотактических [mmmm] пентад ≥ 90 %) при соотношении ТИБА : МАО 1 : 1.

Синдиоспецифическая полимеризация стирола

В качестве катализаторов синдиоспецифической полимеризации стирола нами были исследованы новые хелатные комплексы титана с диалканолами (бис-титаноканы и титаноканы) (схема 3) [27].



Кратко резюмируя результаты исследования ряда титаноканов и *бис*-титаноканов в качестве катализаторов синдиоспецифической полимеризации стирола, можно сделать вывод, что данные катализаторы, активированные MAO, характеризуются невысокой активностью (~ 3 кг ПС/моль Ti · ч) и стереоспецифичностью (степень синдиотактичности до 39 %), а синтезированные на них полимеры — достаточно высокой молекулярной массой ($M_w > 100\,000$ г/моль) и температурой плавления ($T_{пл} \sim 266$ °C). Использование в качестве активатора смеси MAO с ТИБА увеличивает активность катализаторов на основе титаноканов и *бис*-титаноканов до 15 кг ПС/моль Ti · ч, но снижает молекулярную массу и температуру плавления образующихся полимеров до $M_w \sim 15\,000$ — $60\,000$ г/моль и $T_{пл} \sim 249$ — 268 °C соответственно. Установлено, что каталитическая система $SrTiCl[OCH_2CH_2]_2NPh/MAO$ характеризуется максимальной активностью (до 400 кг ПС/моль Ti · ч) и высокой стереоспецифичностью в полимеризации стирола (степень синдиотактичности > 80 %) [27].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТОНА И ϵ -КАПРОЛАКТАМА

В последние 10—15 лет интерес к синтезу полимеров на основе таких мономеров, как лактоны (ϵ -капролактон, δ -валеролактон) и лактид, значительно возрос. Это в первую очередь связано со способностью таких полимеров разлагаться под воздействием микроорганизмов и, более того, гидролизываться в физиологических средах до нетоксичных для организма гидроксикарбоновых кислот. Все это предопределяет широкое использование таких полимеров в медицине, в качестве имплантантов, шовного материала, ортопедических фиксирующих устройств и др. До недавнего времени основными катализаторами полимеризации ϵ -капролактона и циклических диэфиров являлись органические соединения олова (Sn(II), Sn(IV)). Однако из-за цитотоксичности соединений олова полимеры, полученные в присутствии таких катализаторов, мало пригодны для использования в медицине. Ввиду этого в последние годы появился ряд работ по использованию соединений натрия, калия, магния, кальция, железа, цинка и висмута как катализаторов полимеризации лактонов и лактида. Нами в качестве катализатора анионной полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла был исследован титанокан 4 (см. схему 3). Выбор данного катализатора обусловлен его хорошей растворимостью в органических растворителях и ϵ -капролактоне, стабильностью при хранении и при высоких температурах полимеризации, а также нетоксичностью, что позволяет его использовать для синтеза полимеров медицинского назначения.

Проведенные предварительные исследования показали, что полимеризация ϵ -капролактона в исследуемой каталитической системе протекает по следующему механизму (схема 4) [28].

Получаемые полимеры характеризуются достаточно высокими молекулярными массами ($M_n \leq 20\,000$ г/моль) и очень узким ММР ($M_w/M_n \leq 1,2$), что обусловлено протеканием в системе контролируемой полимеризации [28]. Данные результаты указывают на перспективность применения предлагаемого катализатора для полимеризации ϵ -капролактона с целью получить полимеры медицинского назначения. Дальнейшие наши исследования будут направлены

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Исследования контролируемой радикальной полимеризации на сегодняшний день являются одним из наиболее быстро развивающихся направлений химии полимеров. В отличие от ионных процессов, количество мономеров, способных полимеризоваться по радикальному механизму, практически не ограничено. Одним из главных недостатков иницирующих систем контролируемой радикальной полимеризации является их высокая стоимость. Поэтому нами проводятся исследования контролируемой радикальной полимеризации на более дешевой и доступной каталитической системе 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил)(АИБН)/I₂ [30].

Предварительные результаты свидетельствуют о том, что система АИБН/I₂ иницирует контролируемую радикальную полимеризацию стирола: M_n синтезируемых полимеров увеличивается, а ММР сужается с ростом конверсии мономера (рис. 12). Кроме того, практически все макромолекулы содержат в своем составе (CH₃)₂C(CN)—головные группы и концевые —СН(Ph)—I группы.

Таким образом, каталитическая система АИБН/I₂ позволяет получать полистирол с M_n до 30 000 г/моль и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1,7$) [30]. Более того, она оказалась эффективной в синтезе нового перспективного материала, представляющего собой сополимер, состоящий из блока полистирола и блока альтернантного сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Полученный полимер представляет интерес при использовании его в качестве компатибилизатора смесей полистирола или полипропилена с полярными полимерами, а также после гидролиза ангидридных групп малеинового ангидрида — в качестве поверхностно-активного вещества.

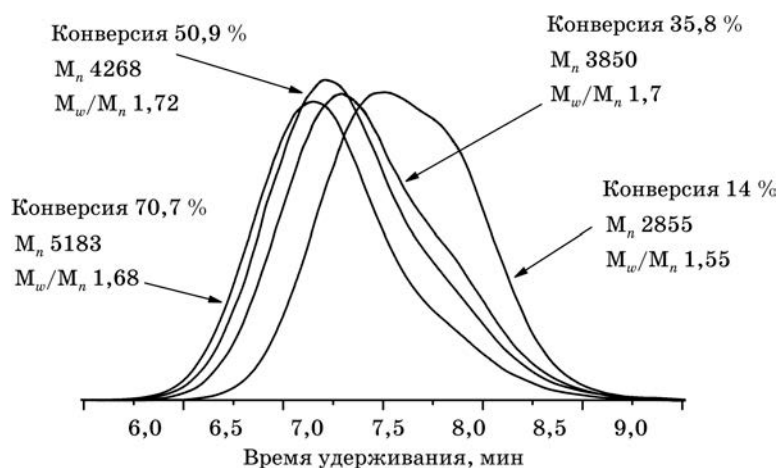


Рис. 12. Гель-хроматограммы полимеров, полученных при полимеризации стирола в толуоле при 75 °С и соотношении АИБН/I₂ = 2

В данном обзоре освещены основные направления работы лаборатории физической химии и модификации целлюлозы за последние 5 лет. Исследования контролируемой катионной полимеризации стирола позволили разработать новую каталитическую систему на основе 2-гидрокси-2-фенилпропана в качестве инициатора и AlCl_3 , наиболее доступной и используемой в промышленности кислоты Льюиса. Дальнейшие исследования в этой области будут направлены на применение данной каталитической системы в синтезе термоэластопластов на основе тройных блок-сополимеров стирола с изобутиленом. Каталитическая система на основе устойчивой к гидролизу кислоты Льюиса $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)этана как инициатора позволила впервые провести контролируемую катионную полимеризацию таких мономеров, как *n*-метоксистирол, стирол, циклопентадиен в присутствии большого избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, а также в водной суспензии и дисперсии. Основное направление дальнейших исследований — синтез функционализированных (телехелевых) полимеров на основе изобутилена, стирола и его производных с высокой молекулярной массой в водной среде. Наиболее амбициозной задачей здесь является синтез аналога натурального каучука полимеризацией изопрена.

Исследования координационной полимеризации высших α -олефинов позволили разработать ряд эффективных каталитических систем (гетерогенных и гомогенных), которые могут быть использованы для синтеза высших поли- α -олефинов в широком диапазоне молекулярных масс и молекулярно-массового распределения, а также макромолекул с различной степенью стереорегулярности. Важными и перспективными с практической точки зрения являются исследования возможности замены дорогостоящего и метастабильного активатора металлоценовых катализаторов более дешевым алюминийорганическим соединением. Несомненный интерес также представляют исследования контролируемой полимеризации в условиях металлокомплексного катализа, которые также будут выполняться в нашей лаборатории в ближайшем будущем. Синдиоспецифическая полимеризация стирола на новых, так называемых *post*-металлоценовых катализаторах представляется чрезвычайно перспективным направлением. Предварительные исследования показали, что некоторые хелатные комплексы титана с диалканоламинами (*bis*-титаноканы и титаноканы) проявляют достаточно высокую активность и стереоспецифичность в полимеризации стирола. Более того, эти комплексы эффективны при полимеризации ϵ -капролактона. Следует отметить, что синтез полимерных материалов из возобновляемых источников сырья привлекает все большее внимание исследователей в связи с возможным истощением запасов углеводородов, что определяет актуальность данного направления.

В заключение следует отметить, что новыми и достаточно перспективными направлениями работы лаборатории являются исследования контролируемой радикальной сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом, а также анионной полимеризации ϵ -капролактама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De P., Faust R. // Carbocationic polymerization. In Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications / Eds. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler. Weinheim, 2007. Vol. 1. P. 57—101.
2. Goethals E. J., Du Prez F. // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 220—246.

3. *Baskaran D., Muller A. H. E.* // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 173—219.
4. *Matyjaszewski K., Davis T. P.* // Handbook of radical polymerization. Hoboken, 2002.
5. *Domski G. J., Rose J. M., Coates G. W. et al.* // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 30—92.
6. *Василенко И. В.* Полимеризация гексена-1 и его сополимеризация со стиролом на гетерогенных и гомогенных катализаторах Циглера — Натта: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Минск, 2007.
7. *Kostjuk S. V., Lesnyak V. P., Gaponik L. V. et al.* // Chemical problems of the development of new materials and technologies. Minsk, 2003. P. 327—339.
8. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В.* // Весті НАН Беларусі. 1999. Сер. хім. навук. № 2. С. 96—99.
9. *Костюк С. В., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // Весті НАН Беларусі. 2000. Сер. хім. навук. № 2. С. 47—51.
10. *Kostjuk S. V., Dubovik A. Yu., Vasilenko I. V. et al.* // Polym. Bull. 2004. Vol. 52. P. 227—234.
11. *Kostjuk S. V., Kaputsky F. N., Mardykin V. P. et al.* // Polym. Bull. 2002. Vol. 49. P. 251—256.
12. *Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П. и др.* // Докл. НАН Беларусі. 2002. Т. 46, № 1. С. 60—63.
13. *Kostjuk S. V.* // Polym. Bull. 2004. Vol. 51. P. 277—283.
14. *Kostjuk S. V., Dubovik A. Yu., Vasilenko I. V. et al.* // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 968—979.
15. *Frolov A. N., Kostjuk S. V.* // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb, 2008. P. 53, 1-P-34.
16. *Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F.* // Macromolecules. 2007. Vol. 40. P. 482—490.
17. *Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F.* // J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 4734—4747.
18. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V. et al.* // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2576—2583.
19. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V. et al.* // J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 6928—6939.
20. *Kostjuk S. V., Ganachaud F.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. P. 3110—3113.
21. *Капуцкий Ф. Н., Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. 2002. Сер. 2. № 2. С. 15—17.
22. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 2. С. 299—231.
23. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // Высокомолек. соед. 2007. Серия А. Т. 49, № 4. С. 618—624.
24. *Vasilenko I. V., Kostjuk S. V.* // Polym. Bull. 2006. Vol. 57. P. 129—138.
25. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // Докл. НАН Беларусі. 2006. Т. 50, № 3. С. 55—59.
26. *Vasilenko I. V., Kostjuk S. V., Kaputsky F. N. et al.* // Macromol. Chem. Phys. 2008. Vol. 209. P. 1255—1265.
27. *Василенко И. В., Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н. и др.* // Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности: Материалы междунар. конф. по орг. химии, Санкт-Петербург, 26—29 июня 2006 г. СПб, 2006. С. 731—732.
28. *Piskun A. Yu., Vasilenko I. V., Kostjuk S. V., Zaitsev K. V.* // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb, 2008. P. 50, 1-P-24.
29. *Пискун А. Ю., Василенко И. В., Костюк С. В. и др.* // Вестн. БГУ. 2007. Сер. 2. № 3. С. 29—34.
30. *Shiman D. I., Lesnyak V. P., Kostjuk S. V.* // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conf., Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb., 2008. P. 20, 1-O-19.