

УДК 541.64

И. В. ВАСИЛЕНКО, Д. И. ШИМАН, Ю. А. ПИСКУН,  
А. В. РАДЧЕНКО, А. Н. ФРОЛОВ, Л. В. ГАПОНИК,  
С. В. КОСТЮК

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*НИИ физико-химических проблем*

*Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

В работе изложены разработанные в лаборатории катализа полимеризационных процессов способы синтеза полимеров, содержащих функциональные группы на конце цепи, полученных методами катионной полимеризации и анионно-координационной полимеризации с раскрытием цикла. Впервые показана возможность синтеза реакционноспособных полиизобутиленов с высоким содержанием винилиденовых концевых групп (до 90 %) в широком диапазоне молекулярных масс от 1000 до 10000 в полярных и неполярных растворителях с использованием комплексов  $AlCl_3$  с эфирами ( $Bu_2O$  или  $i-Pr_2O$ ) в качестве соинициаторов. Разработан удобный способ синтеза поливиниловых эфиров в водно-органических средах (суспензии, дисперсии и эмульсии) в присутствии  $BF_3 \times OEt_2$  – устойчивой к гидролизу кислоты Льюиса. Предложена эффективная методика синтеза функционализированных поли( $\epsilon$ -капролактон)ов, содержащих концевые винилокси-группы, которые в дальнейшем были использованы в качестве макромономеров в радикальной сополимеризации с малеиновым ангидридом.

In this work, the developed in laboratory of catalysis of polymerization processes methods of polymers synthesis bearing functional groups at the chain end obtained by cationic polymerization and anionic coordinative ring-opening polymerization are discussed. Highly reactive polyisobutylenes (*exo*-olefin end groups content  $\geq 90\%$ ) in a wide range of molecular weights (from 1000 to 10000) in polar and non-polar solvents were synthesized for the first time using complexes of  $AlCl_3$  with ethers ( $Bu_2O$  or  $i-Pr_2O$ ) as coinitiators. A straightforward method towards functional poly(vinyl ethers) via aqueous cationic polymerization of isobutyl vinyl ethers using water tolerant  $BF_3 \times OEt_2$  as coinitiator was proposed. The efficient methodology towards functionalized poly( $\epsilon$ -caprolactone)s was also developed in our laboratory and these biodegradable polymers were further used as macromonomers in the alternating copolymerization with maleic anhydride.

*Ключевые слова:* катионная полимеризация, виниловые эфиры, изобутилен, реакционноспособный полиизобутилен, полимеризация с раскрытием цикла,  $\epsilon$ -капролактон, макромомеры, биоматериалы.

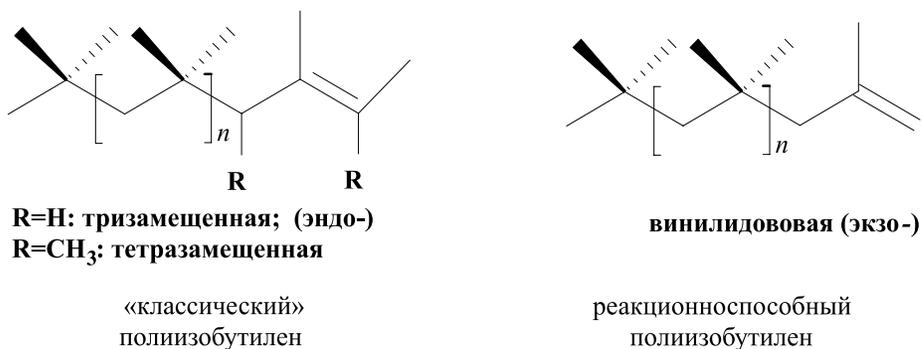
*Keywords:* cationic polymerization, vinyl ether, isobutylene, high reactive polyisobutylene, ring-opening polymerization,  $\epsilon$ -caprolactone, macromonomers

В последнее время большой интерес представляет синтез полимеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы на конце цепи. При этом предпочтение отдается одностадийным методам синтеза, поскольку это позволяет существенно упростить и удешевить технологический процесс. В связи с этим особое внимание уделяется созданию новых каталитических систем, обладающих более высокой активностью и селективностью по сравнению с традиционными катализаторами.

Среди функционализованных полимеров, получаемых методом катионной полимеризации, наибольший интерес представляет полиизобутилен. Так, полиизобутилены с низкой молекулярной массой (от 1000 до 2300), содержащие реакционноспособные винилиденовые группы, применяются в качестве промежуточных продуктов в синтезе беззольных присадок к топливам и маслам [1]. В промышленности такие полиизобутилены получают в присутствии комплексов  $\text{BF}_3$  со спиртом или эфиром в качестве соинициатора из чистого изобутилена в углеводородах при умеренных температурах (от  $-20^\circ\text{C}$  до  $-10^\circ\text{C}$ ) [2, 3, 4]. Фракцию  $\text{C}_4$ , состоящую из изобутилена (46 %), бутена-1 (24 %), *транс*-бутена-2 (10 %), *цис*-бутена-2 (7 %) и углеводородов (13 %), полимеризуют в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{EtAlCl}_2$ , однако в этом случае образуется «классический» полиизобутилен, содержащий *три*- и *тетра*-замещенные олефиновые концевые группы, характеризующиеся низкой реакционной способностью (рис. 1) [5]. По этой технологии требуются дополнительные стадии хлорирования—дегидрохлорирования для получения реакционноспособных винилиденовых концевых групп. Реакционноспособные полиизобутилены выпускаются под торговыми марками *Glissopal®* (BASF SE, Германия), *Ultravis 10* (BP Chemical Co.), а «классический» полиизобутилен — *Parapol 950* (Exxon Chemical Co.).

Процессы синтеза полимеров в условиях классической катионной полимеризации, как правило, приводят к образованию полимеров, содержащих кратные связи на конце цепи, образующиеся в результате побочной реакции передачи цепи на мономер. Недавно были разработаны новые каталитические системы на основе кислот Льюиса, устойчивых к гидролизу, в присутствии которых возможно проведение катионной полимеризации виниловых мономеров в воде или водно-органических средах [6]. В данных условиях в результате передачи и/или обрыва цепи на  $\text{H}_2\text{O}$  образуются гидроксилсодержащие полистирол [7] и полициклопентадиен [8]. Эти монофункциональные полимеры можно использовать в качестве «строительных» фрагментов в синтезе блок-сополимеров, а дифункциональные — в качестве сшивающих агентов.

Широкие возможности в синтезе функционализованных полиэфигов на основе  $\epsilon$ -капролактона, лактидов (L- и D,L-) и их сополимеров открывает контролируемая анионно-координационная полимеризация с раскрытием цикла. Моделирование природы концевой группы в таких системах можно проводить на стадии синтеза инициатора полимеризации — комплексного соединения общей формулы  $\text{LMt-OR}$  (L — полиидентатный лиганд, Mt — Ti, Al, Zn и др., R — требуемая функциональная группа). Поскольку внедрение мономера реализуется по связи Mt-O, то фрагмент инициатора мигрирует на конец полимерной цепи [9].



*Рис. 1.* Структура концевых групп «классического»  
и реакционноспособного полиизобутилена

В данном обзоре обобщены результаты исследований в области синтеза функционализированных полимеров, проводимых в лаборатории катализа полимеризационных процессов в течение последних 5 лет по трем основным направлениям: 1) катионная полимеризация изобутилена в присутствии комплексов  $AlCl_3$  с электронодонорами; 2) контролируемая полимеризация в воде или в водно-органических средах; 3) синтез биodeградируемых функционализированных (со)полиэфиров.

### КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Трихлорид алюминия ( $AlCl_3$ ) является одной из наиболее часто используемых в промышленности кислот Льюиса. Например, такие крупнотоннажные полимеры, как бутилкаучук, полиизобутилены с различной молекулярной массой ( $M_n$ ), а также углеводородные и терпеновые смолы получают методом катионной полимеризации в присутствии  $AlCl_3$  как соинициатора [10]. В настоящее время для получения функционализированных полиизобутиленов в промышленном масштабе используются каталитические системы на основе  $BF_3$ . Главным недостатком таких каталитических систем является необходимость использования газообразного  $BF_3$ , что приводит к коррозии оборудования. С другой стороны, из-за ужесточения стандартов производства топлив марок Евро 4 и Евро 5 потребность в реакционноспособном полиизобутилене постоянно возрастает. Ввиду этого в последние годы заметно увеличился интерес к разработке новых каталитических систем для синтеза реакционноспособного полиизобутилена [1, 11–18].

До недавнего времени  $AlCl_3$  не использовался в синтезе реакционноспособного полиизобутилена из-за его высокой кислотности, приводящей к изомеризации макрокатиона с образованием *три*- и *тетра*-замещенных олефиновых концевых групп (см. рис. 1). Поэтому для преодоления указанных выше недостатков и учитывая результаты проводимых ранее исследований [19–21], нами было предложено использовать комплексы  $AlCl_3$  с простыми эфирами в качестве соинициаторов полимеризации.

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ CumOH/AlCl<sub>3</sub>×OBU<sub>2</sub>

Ранее нами было показано, что применение комплексов AlCl<sub>3</sub> с простыми эфирами в качестве соинициаторов полимеризации стирола приводит к снижению его льюисовской кислотности, с одной стороны, и повышению растворимости в органических растворителях, с другой стороны [19, 20]. Это позволило впервые провести контролируемую катионную полимеризацию стирола в системе 2-фенил-2-пропанол (CumOH / AlCl<sub>3</sub> × OBU<sub>2</sub>) [21]. Данная иницирующая система (CumOH/AlCl<sub>3</sub> × OBU<sub>2</sub>) была также исследована в полимеризации изобутилена (ИБ) (табл. 1).

Таблица 1

Катионная полимеризация изобутилена в присутствии AlCl<sub>3</sub>×OBU<sub>2</sub><sup>a</sup>

CumOH (мМ)	Соинициатор (мМ)	Температура (°С)	Конверсия (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	F <sub>n</sub> (ω) <sup>б</sup> (%)	F <sub>n</sub> (α) <sup>в</sup> (%)
18	AlCl <sub>3</sub> ×OBU <sub>2</sub> (22)	– 60	85	2300	1,8	86	91
18	AlCl <sub>3</sub> ×OBU <sub>2</sub> (22)	– 40	62	1600	1,5	91	75
36	AlCl <sub>3</sub> ×OBU <sub>2</sub> (44)	– 40	73	1200	1,2	90	91
18	AlCl <sub>3</sub> ×OBU <sub>2</sub> (22)	– 20	49	1150	1,2	91	65
18	AlCl <sub>3</sub> (7,5)	– 20	60	2300	2,8	10	17
– <sup>г</sup>	AlCl <sub>3</sub> ×OBU <sub>2</sub> (22)	– 20	46	1750	2,3	92	–

<sup>a</sup> Условия полимеризации: [ИБ] 0,91 М; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/н-гексан 60/40 объемн.; время полимеризации: 3 мин.

<sup>б</sup> Содержание концевой винилиденовой группы.

<sup>в</sup> Содержание головной кумильной группы.

<sup>г</sup> Время полимеризации: 30 мин.

Впервые было показано [13], что иницирующая система на основе эфира трихлорида алюминия, в отличие от суспензии AlCl<sub>3</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, позволяет синтезировать полимеры с высоким содержанием реакционноспособных винилиденовых концевых групп (F<sub>n</sub>(ω) > 85 % для AlCl<sub>3</sub> × OBU<sub>2</sub> и < 10 % для AlCl<sub>3</sub>) (табл. 1). Увеличение температуры реакции от –60 °С до –40 °С приводит к снижению конверсии мономера и среднечисловой молекулярной массы (M<sub>n</sub>) (от 2300 до 1150), а также к сужению молекулярно-массового распределения (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> от 1,8 до 1,2), но практически не влияет на содержание винилиденовых концевых групп (см. табл. 1). Однако функциональность полимеров по головной группе падает (F<sub>n</sub>(α) от 91 % до 65 %) при увеличении температуры полимеризации, что, вероятно, связано с увеличением доли конкурентного протонного иницирования при температурах выше –40 °С. Использование высоких концентраций инициатора позволяет увеличить конверсию мономе-

ра и сузить молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров. Следует отметить, что в отсутствие инициатора полимеризация протекает с низкой скоростью, хотя синтезированные полимеры характеризуются высоким содержанием концевых винилиденовых групп (до 92 %).

Структуру полученных изобутиленов исследовали спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и MALDI-TOF масс-спектрометрией. На рис. 2 представлен типичный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полиизобутилена, синтезированного в присутствии иницирующей системы  $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ . В олефиновой области спектра обнаруживаются два основных сигнала при 4,64 и 4,85 м. д. ( $h$  и  $h'$  на рис. 2), относящиеся к концевым винилиденовым (экзо-олефиновым) группам. Сигналы протонов *эндо*-олефиновых групп (~3,5 %) и димерных полиизобутиленов (6,5 %) появляются при 5,15 и 4,82 м. д. соответственно. Сигналы протонов хорошо коррелируют с данными, опубликованными ранее [22]. Следует отметить, что резонансов, соответствующих сигналам хлоридной концевой группы ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$ ) при 1,68 и 1,96 м. д., в спектре не обнаружено. Резонансы, принадлежащие фрагменту инициатора головной группы, появляются в ароматической области спектра при 7,1–7,4 м. д., а также в алифатической области спектра при 1,83 м. д. ( $j$ ), 1,37 м. д. ( $n$ ) и 0,8 м. д. ( $k$ ) и хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [21].

Функциональность по головной группе ( $F_n(\alpha)$  91 %), рассчитанная по формуле  $F_n(\text{Cum}) = \text{I}(i'') / [\text{I}(h) + \text{I}(\text{эндо})]$  или  $F_n(\text{Cum}) = \text{I}(i'') / [\text{I}(i'') + \text{I}((\text{CH}_3)_3\text{C})/9]$ ,

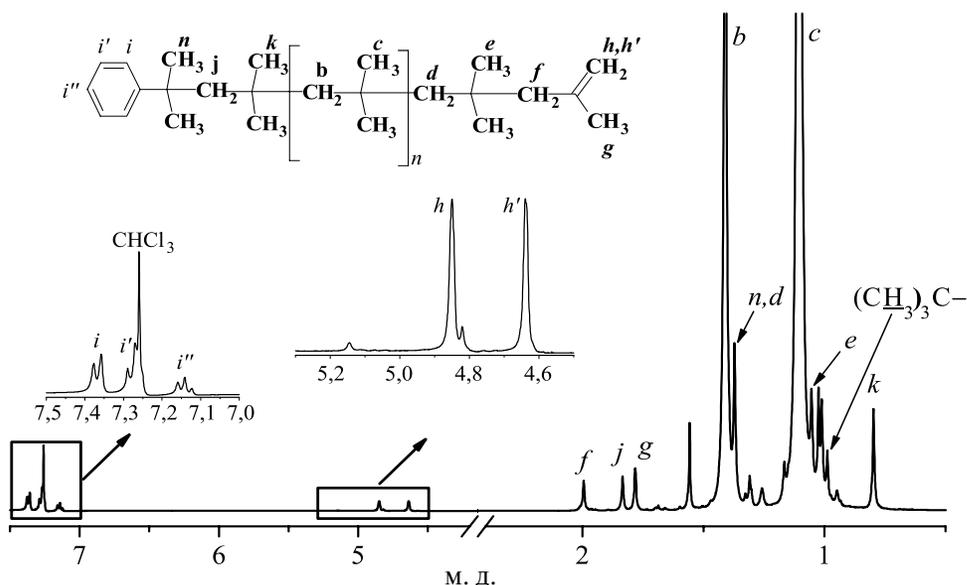


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полиизобутилена, синтезированного в присутствии иницирующей системы  $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$  при  $-40^\circ\text{C}$

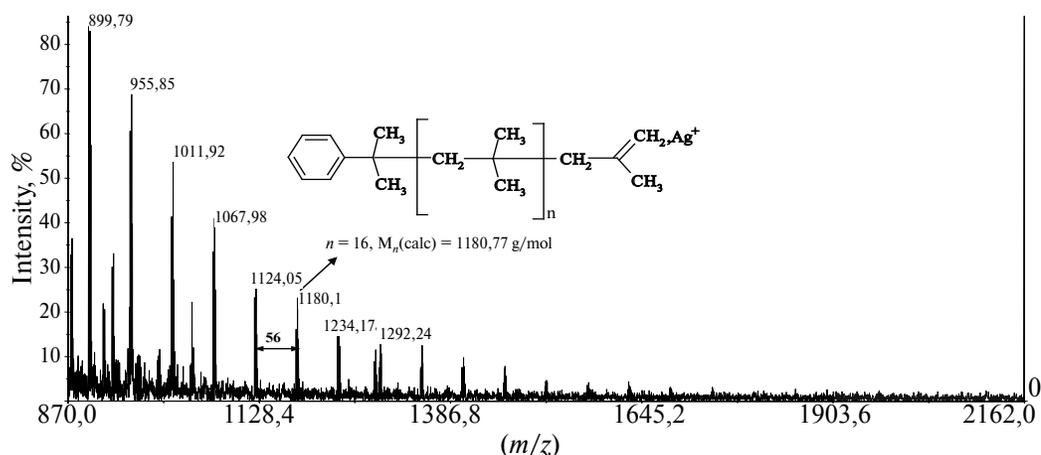


Рис. 3. Типичный спектр MALDI-TOF полиизобутилена, синтезированного в присутствии иницирующей системы  $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$  при  $-40^\circ\text{C}$

была меньше 100 %, что указывает на протекание в системе побочных процессов: реакции передачи цепи на мономер и/или конкурентной реакции протонного иницирования. Действительно, небольшой пик при 0,99 м. д., соответствующий  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$  головной группе, был обнаружен в спектре, хотя ее содержание в полимере не превышает 10 %.

Типичный спектр MALDI-TOF синтезированного полиизобутилена представлен узким распределением пиков, отстоящих друг от друга на величину мономерного звена ( $56 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) (рис. 3). Спектр характеризуется только одной серией пиков, которые соответствуют макромолекулам, катионизированным ионами серебра, с фрагментом инициатора в качестве головной группы и кратной связью в качестве концевой группы ( $M_n = 1180,11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Эти данные, несомненно, указывают на то, что механизм катионной полимеризации изобутилена в присутствии  $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$  существенно отличается от механизма «классической» катионной полимеризации соиницируемой индивидуальным  $\text{AlCl}_3$ .

Нами был предложен механизм полимеризации (рис. 4), согласно которому свободная кислота Льюиса, образующаяся в результате диссоциации комплекса, участвует в иницировании и росте цепи подобно полимеризации стирола в системах 1-фенилэтилхлорид/ $\text{TiCl}_4/\text{Bu}_2\text{O}$  [23, 24] и  $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$  [20, 21] в присутствии эквимольных количеств или избытка дибутилового эфира по отношению к кислоте Льюиса.

Полимеризация изобутилена протекает в две стадии. На первой стадии происходит быстрая ионизация кумилового спирта под действием  $\text{AlCl}_3$  с образованием первичного катиона, рост цепи на котором продолжается вплоть до отщепления  $\beta$ -протона свободным эфиром. В результате образуется полиизобутилен с кратной связью на конце цепи и регенерируется активный

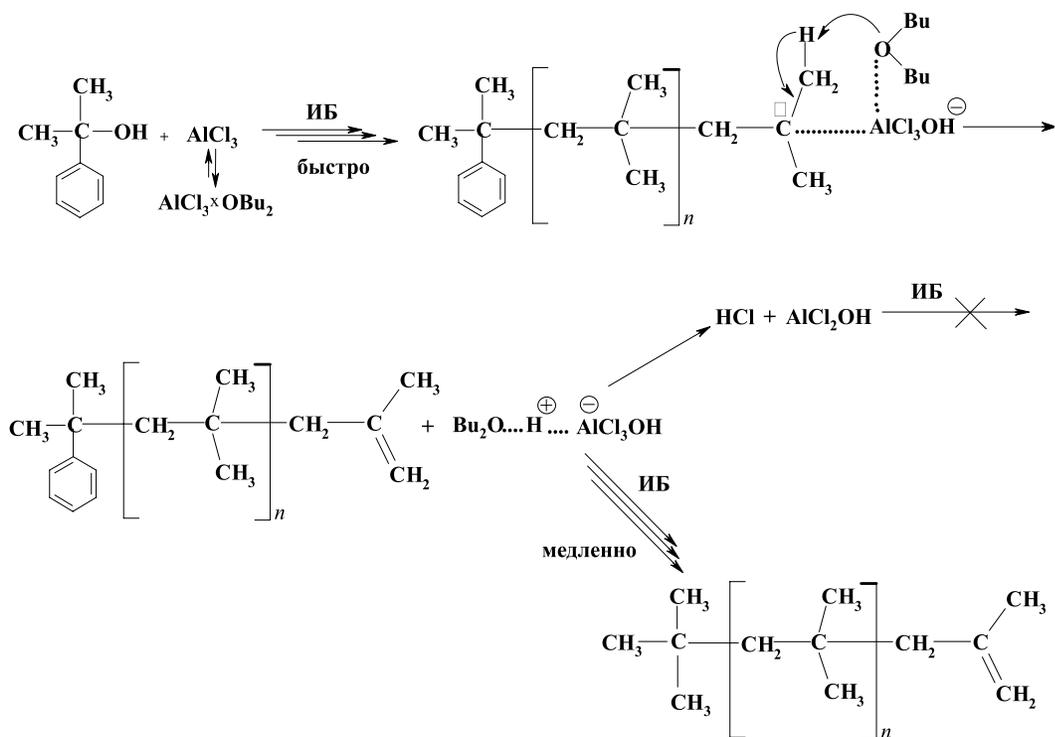


Рис. 4. Механизм катионной полимеризации изобутилена, соиницируемой  $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$

центр полимеризации  $\text{H}^+\text{AlCl}_3\text{OH}^-$ . Новообразованные активные центры ( $\text{H}^+\text{AlCl}_3\text{OH}^-$ ) либо инициируют полимеризацию изобутилена с образованием новой макромолекулы, либо, в результате коллапса ионной пары, превращаются в неактивный в полимеризации  $\text{AlCl}_2\text{OH}$ . Мы также предположили, что предпочтительное образование экзо-олефиновых концевых групп в исследованной системе обусловлено реакцией растущего карбокатиона со свободным основанием, которое образуется в результате диссоциации комплекса  $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ . Нами было показано [13], что природа свободного основания определяет селективность  $\beta$ -H-отщепления. Так, использование более слабых оснований, чем  $\text{Bu}_2\text{O}$  ( $\text{pK}_a - 3,59$  [25]), например  $\text{EtOAc}$  ( $\text{pK}_a - 6,5$  [25]) и  $\text{Ph}_2\text{O}$  ( $\text{pK}_a - 6,54$  [26]) для синтеза комплексов с  $\text{AlCl}_3$ , приводит к существенному снижению содержания экзо-олефиновых концевых групп в синтезируемых полимерах:  $F_n(\omega)$  91 %, 53% и 0% для  $\text{Bu}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOAc}$  и  $\text{Ph}_2\text{O}$  соответственно.

В заключение следует отметить, что разработанная нами инициирующая система ( $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ ) позволяет с высокими выходами синтезировать реакционноспособные полиизобутилены с  $M_n$  от 1000 до 5000 и узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n = 1,2-1,9$ ). Однако она имеет ряд ограничений: необходимы низкие температуры (до  $-40^\circ\text{C}$ ) и использование хлорорганических соединений в качестве растворителей для получения

полимеров с высоким содержанием винилиденовых групп ( $F_n(\omega)$  86–95 %) [13, 14]. Дальнейшие исследования катионной полимеризации изобутилена проводили с целью адаптации разработанной каталитической системы к промышленным условиям, подразумевающим использование неполярных растворителей, высоких температур полимеризации и концентраций мономера [14, 15].

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $H_2O/AlCl_3 \times \text{ЭФир}$

Как видно из табл. 2, катионная полимеризация изобутилена протекает до высоких конверсий (65–93 %) в неполярных растворителях в присутствии иницирующей системы  $H_2O/AlCl_3 \times OBU_2$ . Содержание винилиденовых концевых групп в полимерах варьируется от 89 % до 95 % для *n*-гексана и толуола соответственно по сравнению с  $CH_2Cl_2$  (89 %). Однако в  $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтортолуоле (ТФТ) наблюдается существенное снижение селективности отщепления  $\beta$ -H и конверсии мономера, что может быть связано с реакцией галогенного обмена между ТФТ и  $AlCl_3$  и образованием менее активного в полимеризации  $AlF_nCl_{3-n}$  [27]. С другой стороны, полимеризация изобутилена в *n*-гексане характеризуется низкой скоростью, а образующиеся полимеры – высокой молекулярной массой, что, вероятно, обусловлено медленной скоростью протекания реакций ионизации/иницирования в неполярных растворителях [28].

Таблица 2

Полимеризация изобутилена в присутствии иницирующей системы  $H_2O/AlCl_3 \times OBU_2$  в различных растворителях при  $-20^\circ C^a$

Растворитель	Время (мин)	Конверсия (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	$F_n(\omega)$ (%)
$CH_2Cl_2$	10	87	2200	2,1	89
ТФТ <sup>b</sup>	30	29	3000	1,5	54
толуол	30	93	3500	3,5	95
<i>n</i> -гексан	30	65	6200	2,6	89

<sup>a</sup> Условия полимеризации: [ИБ] 0,91 М; [ $AlCl_3 \times OBU_2$ ] 0,022 М.

Принимая во внимание предварительные результаты, полимеризация изобутилена в толуоле была исследована нами более подробно. В катионной полимеризации увеличение температуры реакции приводит к существенному снижению молекулярной массы синтезируемых полимеров из-за увеличения скорости передачи цепи на мономер [29]. Учитывая эту особенность, было исследовано влияние температуры на протекание полимеризации изобутилена с целью получения полимеров с заданной молекулярной массой.

Таблица 3

**Влияние температуры на протекание полимеризации изобутилена в присутствии иницирующей системы  $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{O}i\text{Bu}_2$  в толуоле<sup>a</sup>**

Температура (°C)	Конверсия (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	$F_n(\omega)$ (%)
-40	93	10800	2,9	93
-20	77	3800	3,5	94
-10	83	2600	3,3	93
0	85	2100	2,6	93
10	80	1600	2,1	92
20	82	1200	1,6	90
30	73	950	1,4	89

<sup>a</sup> Условия полимеризации: [ИБ] 0,91 М;  $[\text{AlCl}_3 \times \text{O}i\text{Bu}_2]$  0,022 М;  $[\text{H}_2\text{O}] \sim 1,7$  мМ; толуол: 25 мл; время полимеризации 10 мин.

Действительно, увеличение температуры полимеризации от  $-40$  °С до  $30$  °С приводит к постепенному снижению молекулярной массы от 10800 до 950 соответственно и сужению молекулярно-массового распределения до 1,4. Следует подчеркнуть, что увеличение температуры практически не влияет на содержание винилиденовых концевых групп: полимеры с высоким содержанием *экзо*-олефиновых групп (до 90 %) могут быть получены даже при комнатной температуре. Таким образом, селективность реакции  $\beta$ -H-отщепления в полимеризации изобутилена в неполярных растворителях не зависит от температуры реакции [14].

Далее нами был изучен ряд комплексов  $\text{AlCl}_3$  с линейными ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Bu}_2\text{O}$  и  $\text{Am}_2\text{O}$ ) и разветвленным (*i*- $\text{Pr}_2\text{O}$ ) эфирами в качестве соинициаторов катионной полимеризации изобутилена в неполярных толуоле и *n*-гексане и полярном хлористом метиле при  $-20$  °С (табл. 4). Найдено, что комплексы  $\text{AlCl}_3$  с линейным дибутиловым эфиром или разветвленным диизопропиловым эфиром средней основности (значения  $\text{p}K_a$  лежат в диапазоне  $-4,3 \div -5,4$ ) позволяют получать полиизобутилены с высокими выходами и содержанием *экзо*-олефиновых функциональных групп. Молекулярная масса синтезированных полимеров легко регулируется в диапазоне от 3000 до 8000 изменением длины алкильного радикала в комплексе  $\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$ . Комплекс  $\text{AlCl}_3 \times i\text{-Pr}_2\text{O}$  проявляет наибольшую активность в синтезе реакционноспособного полиизобутилена в неполярном *n*-гексане при высокой концентрации мономера в системе (до 7,8 М) в условиях, привлекательных для промышленности. Для получения полимеров с высокой функциональностью полимеризацию следует проводить при  $-20$  °С и оптимальной концентрации соинициатора ( $\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2 \sim 20$  мМ) [15].

Таблица 4

**Основные результаты полимеризации изобутилена, инициируемой комплексами  $\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$  ( $\text{R}_2\text{O} = \text{Et}_2\text{O}$ ;  $\text{Bu}_2\text{O}$ ;  $\text{Am}_2\text{O}$  и  $i\text{-Pr}_2\text{O}$ ) при  $-20^\circ\text{C}^{\text{a}}$**

Эфир ( $pK_{\text{a}}$ )	Растворитель	Конверсия (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	$F_n^{(\omega)}$ (%)
$\text{Et}_2\text{O}$ (-3,59)	толуол	27	3200	2,5	80
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	62	1900	1,8	90
$\text{Bu}_2\text{O}$ (-5,4)	толуол	77	3800	3,5	93
	<i>n</i> -гексан	19	7100	2,8	78
$\text{Am}_2\text{O}$ (-5,4)	толуол	34	8300	3,1	83
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	67	3300	2,5	88
$i\text{-Pr}_2\text{O}$ (-4,3)	толуол	87	2200	2,7	95
	<i>n</i> -гексан	51	3800	3,1	86
	<i>n</i> -гексан <sup>б</sup>	46	6800	2,7	83

<sup>а</sup> Условия полимеризации:  $[\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2]$  22 мМ; [ИБ] 0,9 М; время полимеризации: 10 мин.

<sup>б</sup>  $\text{AlCl}_3 \times 1,1\text{O}i\text{-Pr}_2$ ,  $[\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2]$  22 мМ; [ИБ] 7,8 М; время полимеризации 10 мин.

Таким образом, разработанные нами инициирующие системы  $\text{R}'\text{OH}$  ( $\text{R}' = \text{Cum}, \text{H}$ )/ $\text{AlCl}_3 \times$  эфир (эфир =  $\text{Bu}_2\text{O}$ ,  $i\text{-Pr}_2\text{O}$ ) позволяют получать реакционноспособный полиизобутилен в широком диапазоне молекулярных масс от 1000 до 10000 в полярных и неполярных растворителях при температурах от  $-40^\circ\text{C}$  до  $30^\circ\text{C}$  и высокой концентрации мономера (до 7,8 М).

**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ИЗОБУТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

Катионная полимеризация виниловых эфиров в воде мало изучена из-за их высокой реакционной способности и трудности получения воспроизводимых результатов. Недавно была описана полимеризация изобутилвинилового эфира в присутствии инициирующей системы  $\text{MeOPhEtCl}/\text{Yb}(\text{OTf})_3$  в водной дисперсии (вода/ $\text{CCl}_4$ ) [30]. Были получены полимеры неопределенной структуры (от 60 до 80 % конверсии мономера) с широким разбросом значений молекулярных масс 3000–6000 и молекулярно-массового распределения ( $M_w/M_n$  2,0–3,4). Нами было показано, что использование  $\text{VF}_3 \times \text{OEt}_2$  как соинициатора полимеризации позволяет реализовывать контролируруемую катионную полимеризацию стирола [31] и циклопентадиена [32] в присутствии воды. Поэтому была изучена возможность применения данного катализатора для катионной полимеризации изобутилвинилового эфира в водной среде (суспензии, дисперсии и эмульсии) [33].

Показано, что полимеризация в суспензии протекает практически мгновенно с выделением большого количества тепла (табл. 5). Иницирует полимеризацию гидрофильный оксониевый катион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который образуется в водной фазе при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{VF}_3 \times \text{OEt}_2$ . Так как изобутилвиниловый эфир – полярный мономер (растворимость в воде составляет 0,75 масс. % [30]), то, вероятно, стадия иницирования протекает на границе раздела фаз мономер/вода. Инициатором катионной полимеризации изобутилвинилового эфира в водной дисперсии был выбран 1-(4-метоксифенил)этанол ( $\text{MeOPhEtOH}$ ) из-за его высокой стабильности в воде (по сравнению с  $\text{MeOPhEtCl}$ ) и высокой активности в полимеризации *n*-метоксистирола [32]. Как следует из табл. 5, увеличение концентрации инициатора приводит к существенному уменьшению молекулярной массы до 1900 и сужению молекулярно-массового распределения от 2,9 до 1,8. Несмотря на хорошую корреляцию между экспериментальной и теоретической молекулярной массой при высокой концентрации введенного инициатора, функциональность (количество фрагментов инициатора на конце цепи) полиизобутилвиниловых эфиров, синтезированных в водной дисперсии, низкая ( $F_n(\alpha) = 32\%$ ). Это может указывать на протекание в данных условиях конкурентной реакции протонного иницирования. Кроме того, при высокой концентрации 1-(4-метоксифенил)этанола в системе (от 0,11 мМ) могут реализовываться такие побочные реакции, как передача цепи на инициатор. С другой стороны, скорость обрыва цепи с участием воды, концентрация которой прямо пропорциональна концентрации инициатора, возрастает, поэтому при высокой концентрации инициатора в системе образуются низкомолекулярные полимеры.

Таблица 5

**Катионная полимеризация изобутилвинилового эфира (ИБВЭ) в суспензии (1) и дисперсии (2–5)<sup>а</sup>**

№	Инициатор (мМ)	Выход (%)	$M_n$ (теор.) <sup>б</sup>	$M_n$ (эксп.)	$M_w/M_n$	$F_n(\alpha)$ <sup>в</sup> (%)
1	–	79	–	2400	2,9	–
2	0,05	98	15000	4900	2,5	10
3	0,11	91	6400	3600	2,9	17
4	0,19	96	3900	2900	2,4	26
5	0,38	93	1900	1900	1,8	32

<sup>а</sup> Условия полимеризации в суспензии: 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 мл ИБВЭ; 20 °С; время полимеризации 5 с; в дисперсии: 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 мл ИБВЭ; 1 мл *n*-гексана; 0,055 г (0,39 ммоль)  $\text{VF}_3 \times \text{OEt}_2$ ; 0 °С; время полимеризации 4 мин.

<sup>б</sup> Рассчитана по уравнению  $M_{n \text{ теор.}} = [\text{ИБВЭ}] / [\text{инициатор}] \times 100 \times \text{выход}$ .

<sup>в</sup> Количество цепей, содержащих фрагмент инициатора на конце цепи, определено на основании данных спектроскопии ЯМР.

Эмульсионная полимеризация изобутилвинилового эфира была проведена как в прямой, так и в обратной эмульсии (табл. 6).

Таблица 6

**Катионная полимеризация изобутилвинилового эфира (ИБВЭ) в водной эмульсии в присутствии различных ПАВ<sup>а</sup>**

№	ПАВ (масс. %) <sup>б</sup>	Выход (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
<b>Прямая эмульсия (без добавления в рецептуру <i>n</i>-гексана)</b>				
1	DBSA-Na (7,0)	5	2200	3,8
2	СТАВ (5,7)	13	2100	3,4
3	BRIJ <sup>®</sup> 98 (7,0)	57	2100	2,0
<b>Обратная эмульсия (с добавлением в рецептуру <i>n</i>-гексана)</b>				
5	DBSA-Na (1,0)	7	1100	4,8
6	DBSA-Na (5,7)	11	7400	8,6
7	BRIJ <sup>®</sup> 98 (5,7)	96	4900	2,8
8	BRIJ <sup>®</sup> 98 (7,0)	85	5500	2,5

<sup>а</sup> Условия полимеризации: 1 мл H<sub>2</sub>O; 1 мл ИБВЭ; 1 мл *n*-гексан; 0,055 г (0,39 ммоль) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>; время реакции 4 мин.; 0 °С.

<sup>б</sup> Масс.% по отношению к мономеру.

В прямой эмульсии (оп. 1–3 в табл. 6) с использованием неионного ПАВ BRIJ<sup>®</sup>98 (7 масс. % к мономеру) образуются полимеры с невысокой молекулярной массой ( $M_n$  2000) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$  2,0–2,5). В обратной эмульсии получены полимеры с высокими выходами (85–96 %) и молекулярными массами ( $M_n$  4500–5500). Среди изученных ПАВ только BRIJ<sup>®</sup>98 позволяет синтезировать полиизобутилвиниловые эфиры высокими выходами (> 85 %) как в прямой, так и в обратной эмульсии, тогда как в присутствии анионного ПАВ полимеры образуются с низкими выходами (≤ 11 %).

Структура концевых групп синтезированных полиизобутилвиниловых эфиров была исследована методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. Было установлено, что полимер практически не содержит концевых гидроксильных групп, так как образующийся метастабильный полуацеталь в кислой среде превращается либо в ацетальную, либо в альдегидную концевую группу. В условиях эмульсионной полимеризации синтезированы полиизобутилвиниловые эфиры с высоким содержанием ацетальных концевых групп (до 96 %).

Таким образом, разработан способ синтеза поливиниловых эфиров в мягких и экологически приемлемых условиях (температура синтеза 0 °С, дисперсионная среда – вода).

## АНИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА $\epsilon$ -КАПРОЛАКТОНА

В последние годы особое внимание уделяется синтезу биodeградируемых и биосовместимых полиэфиров, таких как поликапролактон, полилактид и полигликолид, из-за их широкого применения в медицине (имплантаты, фиксирующие ортопедические устройства, тканевая инженерия), фармакологии (создание систем управляемой доставки лекарств) и производстве экологических полимерных материалов. Однако гомополимеры характеризуются некоторыми недостатками, например, полигликолид и полилактид обладают хорошими механическими свойствами, но низкой эластичностью и повышенной хрупкостью, напротив поликапролактон хорошо совместим с лекарствами и эластичен. Поэтому получение сополимеров на основе лактида, гликолида и капролактона имеет практическое значение, так как позволяет регулировать свойства конечного материала. В течение последних 10 лет заметно возрос интерес к получению функционализированных биodeградируемых полиэфиров, содержащих хлоридную, amino- и силановую группы, а также двойную связь на конце цепи. Такие полимеры могут использоваться в качестве строительных блоков/макрономеров в синтезе сложных макромолекулярных архитектур: терполимеров, привитых и звездообразных сополимеров или полимерных сеток. Практический интерес представляет синтез макрономеров (виниловых эфиров), содержащих в качестве алкильного заместителя биodeградируемый фрагмент поликапролактона. Такие макромеры легко взаимодействуют с малеиновым ангидридом, образуя амфифильные привитые сополимеры, состоящие из гидрофильной основной цепи и гидрофобной боковой цепи, которые могут быть использованы для создания систем управляемой доставки лекарств.

Соединения алюминия, модифицированные ненасыщенными спиртами  $\text{Me}_{3-n}\text{Al}(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$  ( $n = 1$  (1), 2 (2), 3 (3)), были изучены в анионной полимеризации с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактона (рис. 5) [35].

Результаты исследования полимеризации  $\epsilon$ -капролактона ( $\epsilon$ -КЛН) в массе при различных температурах представлены в табл. 7. При 40 °С алкоксиды алюминия 1–3 инициируют контролируруемую полимеризацию  $\epsilon$ -КЛН и позволяют получать полиэфиры с  $M_n$  до 26000, узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n \leq 1,3$ ), что выражается невысоким значением коэффициента полидисперсности и количественным содержанием функциональных групп ( $F_n \sim 100\%$ ). Повышение температуры до 80 °С приводит к существенному увеличению скорости реакции. Однако, как видно из табл. 7, это также способствует

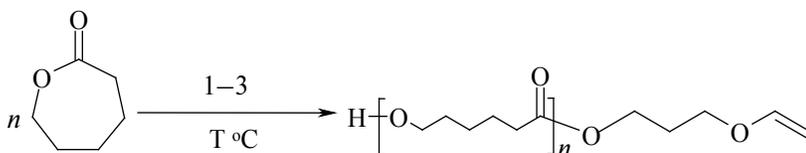


Рис. 5. Стратегия синтеза макрономеров

Таблица 7

**Полимеризация  $\epsilon$ -капролактона в присутствии алкоксидов алюминия 1–3 при различных температурах<sup>a</sup>**

Инициатор	Время (ч)	T (°C)	Конверсия (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	$F_n(\alpha)$ (%)
1	3	40	45	26300	1,6	100
	0,5	80	87	27200	1,6	94
2	9	40	55	21300	1,2	100
	2	80	97	20400	1,6	100
3	0,5	40	63	16800	1,3	96
	0,05	80	93	15300	2,0	47

<sup>a</sup> Условия полимеризации:  $[\epsilon\text{-КЛН}]/[\text{инициатор}] = 300/1$ .

расширению молекулярно-массового распределения и снижению функциональности синтезируемых полимеров в случае использования инициатора 3.

Полимеризация  $\epsilon$ -капролактона в присутствии исследованных алкоксидов алюминия протекает по ионно-координационному механизму [9], а синтезированные полимеры содержат исключительно головные винилоксигруппы и концевые гидроксиметиленовые группы. Полученные полимеры были использованы в качестве макромономеров в радикальной сополимеризации с малеиновым ангидридом в присутствии АИБН.

Образование сополимеров подтверждается исчезновением сигналов протонов винилоксигруппы в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , а также возрастанием молекулярной массы синтезированных сополимеров и смещением гель-хроматограммы в высокомолекулярную область (рис. 6).

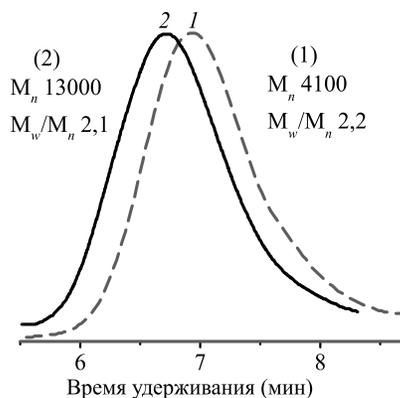


Рис. 6. Гель-хроматограммы функционализованного  $\epsilon$ -КЛН (1) и его сополимера с малеиновым ангидридом (2)

Таким образом, был предложен удобный способ синтеза биodeградируемых макромономеров по механизму анионно-координационной полимеризации с использованием функционализированных алкоксидов алюминия и амфифильных сополимеров на их основе.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Kostjuk S. V., Yeong H. Y., Voit B.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2013. Vol. 51. P. 471–486.
2. *Boerzel P., Bronstert K., Hovemann F.* // US Patent 4,152,499. 1979.
3. *Rath H. P., Hoffmann F., Reuter P., Mach H.* // US Patent 5,191,044. 1993.
4. *Rath H. P.* // US Patent 5,286,823. 1994.
5. *Mach H., Rath P.* // Lubr. Sci. 1999. Vol. 11-2. P. 175–185.
6. *Kostjuk S. V., Ganachaud F.* // Acc. Chem. Research. 2010. Vol. 43. P. 357–367.
7. *Kostjuk S. V., Ganachaud F., Radchenko A. V., Vasilenko I. V.* // Macromol. Symp. 2011. Vol. 308. P. 1–7.
8. *Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F.* // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 4734–4747.
9. *Piskun A. Yu., Vasilenko I. V., Kostjuk S. V.* [et al.] // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2010. Vol. 48. P. 1230–1240.
10. *Puskas J. E., Kaszas G.* Carbocationic polymerization. Encyclopedia of polymer science and technology. Wiley-InterScience. 2003. Vol. 5. P. 382–418.
11. *Ummadisety S., Storey R. F.* // Macromolecules. 2013. Vol. 46. P. 2049–2059.
12. *Hijazi A. K., Radhakrishnan N., Jain K. R.* [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 7290–7292.
13. *Vasilenko I. V., Frolov A. N., Kostjuk S. V.* // Macromolecules. 2010. Vol. 43. P. 5503–5507.
14. *Vasilenko I. V., Shiman D. I., Kostjuk S. V.* // J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem. 2012. Vol. 50. P. 750–758.
15. *Shiman D. I., Vasilenko I. V., Kostjuk S. V.* // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 2235–2242.
16. *Liu Q., Wu Y. X., Zhang Y.* [et al.] // Polymer. 2010. Vol. 51. P. 5960–5969.
17. *Guo A.-R., Yang X.-J., Yan P.-F., Wu Y.-H.* // J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem. 2013. Vol. 51. P. 4200–4212.
18. *Bartelson K. J., De P., Kumar R.* [et al.] // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 4858–4863.
19. *Kostjuk S. V., Dubovik A. Yu., Vasilenko I. V.* [et al.] // Polym. Bull. 2004. Vol. 52. P. 227–234.
20. *Kostjuk S. V., Dubovik A. Yu., Vasilenko I. V.* [et al.] // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 968–979.
21. *Frolov A. N., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V., Kaputsky F. N.* // J. Polym. Sci.: Part A.: Polym. Chem. 2010. Vol. 48. P. 3736–3743.
22. *Simison K. L., Stokes C. D., Harrison J. J., Storey R. F.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. P. 2481–2487.
23. *Kostjuk S. V., Kaputsky F. N., Mardykin V. P.* [et al.] // Polym. Bull. 2002. Vol. 49. P. 251–256.
24. *Kostjuk S. V.* // Polym. Bull. 2004. Vol. 51. P. 277–283.
25. *Yonezumi M., Takano N., Kanaoka S., Aoshima S.* // J. Polym. Sci.: Part A.: Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 6746–6753.
26. This value is for anisole: *Arnett E. M., Wu C. Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. P. 4999–5000.
27. *Ogawa A., Curran D. P.* // J. Org. Chem. 1997. Vol. 62. P. 450–451.
28. *Givchchi M., Tardi M., Polton A., Sigwalt P.* // Macromolecules. 2000. Vol. 33. P. 710–716.
29. *Kennedy J. P., Marechal E.* Carbocationic polymerization. New York, USA.: Jonh Wiley & Sons, 1982. P. 475–488.
30. *Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 3827–3832.
31. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V.* [et al.] // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2576–2583.
32. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Gaponik L. V.* // Polym. Bull. 2011. Vol. 67. P. 1413–1424.
33. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Ganachaud F.* // Polym. Chem. 2013. Vol. 4. P. 1883–1892.
34. *Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F.* // Macromolecules. 2007. Vol. 40. P. 482.
35. *Пискун Ю. А.* Анионная полимеризация с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактама,  $\epsilon$ -капролактона и D,L-лактида в присутствии новых металлокомплексных катализаторов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Минск, 2012.