

УДК 541.64:542.952

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Баранцевич Е. Н., Иванчев С. С.

Обзор

В обзоре рассмотрены результаты исследований, выполненных в последние годы по синтезу углеводородных реакционноспособных олигомеров с концевыми функциональными группами с использованием полимеризационных методов – анионной, катионной и радикальной полимеризации. Проанализированы механизм и кинетика процесса, связь молекулярных характеристик получаемых олигомеров (молекулярных масс, молекулярно-массового распределения и распределения по функциональности) с условиями синтеза.

Проблемы получения низкомолекулярных полимеров с концевыми функциональными группами – реакционноспособных олигомеров, изучения их свойств, реакций, условий отверждения и применения в настоящее время представляют отдельную, уже сформировавшуюся область полимерной химии. Основное достоинство таких олигомеров – возможность их использования в процессах так называемого химического формования изделий, т. е. отверждения олигомеров непосредственно в литьевых формах, часто в мягких условиях, не требующих высоких температур и давлений. Сочетание этой новой прогрессивной технологии переработки с достаточно высоким комплексом свойств эластомеров, получаемых на основе реакционноспособных олигомеров, обуславливает интерес к полимерам этого класса.

В настоящее время многие типы реакционноспособных углеводородных олигомеров эффективно используют в ряде отраслей промышленности. Они составляют полимерную основу резино-технических изделий общего назначения, получаемых методом литья, большого количества различных макропротивов герметиков, покрытий и kleev, не содержащих в своем составе растворителей. «Жидкие» олигомеры используют для изготовления резино-тканевых материалов, искусственных кож, компаундов для радиоэлектронной промышленности и т. д. [1]. Во всех этих случаях реализуются хорошие технологические свойства углеводородных реакционноспособных олигомеров, их высокая морозостойкость и диэлектрические характеристики, гидролитическая стабильность, совместимость с каучуками общего назначения и наполнителями различного характера. Поэтому вполне оправдано, что с полимерами этого класса связывают перспективы расширения областей применения полимерных материалов и дальнейший прогресс в их переработке.

После 1969 г., когда был опубликован обзор Френча [2], появился ряд публикаций обзорного характера, в которых рассмотрены различные аспекты синтеза и применения реакционноспособных олигомеров [3–6]. В настоящем обзоре, который не претендует на исчерпывающий характер, отражены работы по синтезу углеводородных олигомеров методами радикальной и ионной полимеризации, а также современные тенденции развития исследований в этой области¹.

¹ Неполимеризационные методы получения реакционноспособных олигомеров, в том числе конденсационная теломеризация, разработанная Берлинским, в обзоре не рассматриваются. Указанный метод хорошо и полно освещен в ряде монографий и обзоров (см., например, работы [7, 8]).

Полимеризация по радикальному и ионному механизмам является наиболее распространенным методом получения углеводородных реакционноспособных олигомеров. Для синтеза олигомеров этого класса метод радикальной полимеризации в растворе является наиболее удобным и универсальным, так как он позволяет получать существенно большее разнообразие олигомеров как по типу функциональных групп, так и по строению основной цепи. В частности, радикальная полимеризация в отличие от анионной позволяет синтезировать олигомеры, содержащие в структуре основной цепи галоидные атомы и полярные группы (карбоксильные, сложноэфирные, нитрильные и т. п.). Радикальная полимеризация не столь чувствительна к чистоте используемых реагентов, как анионная, осуществляемая по механизму «живущих» цепей, что является важным практическим преимуществом, особенно в условиях промышленного производства. Именно по радикальному механизму с использованием инициаторов азодинитрильного типа получены олигодиены с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, содержащие 94–96 % бифункциональных макромолекул [9]. Метод анионной полимеризации позволяет синтезировать олигодиены с более высоким содержанием 1,4-звеньев и с более узким ММР, чем при радикальной полимеризации. Вследствие этого олигодиены, получаемые методом анионной полимеризации, имеют лучшие реологические характеристики. К недостаткам метода радикальной полимеризации следует отнести также необходимость в ряде случаев использования инициаторов достаточно сложной структуры, обеспечивающих «вхождение» в макромолекулу требуемых концевых функциональных групп.

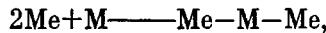
Из приведенного сопоставления следует, что методы радикальной и ионной полимеризации в силу своих особенностей в какой-то степени дополняют друг друга и поэтому оба находят достаточно широкое применение при производстве углеводородных полимеров с концевыми функциональными группами.

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Хотя первые системы с «живущими» полимерами были описаны еще в 30-х годах, к анионной полимеризации как к возможному способу получения реакционноспособных олигомеров обратились лишь спустя 20 лет, когда были разработаны простые способы получения «живущих» цепей при инициировании реакции в растворах. Отрицательно заряженные концы растущих цепей создают условия для введения различных концевых функциональных групп, например гидроксильных, карбоксильных, тиольных и др., путем обработки «живущих» полимеров соответственно окисями олефинов, CO₂, тиiranами.

Процесс получения реакционноспособных олигомеров по анионному механизму складывается из следующих стадий [6].

1. Получение бифункционального металлоорганического катализатора

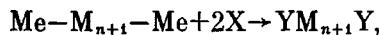


где Me – металл, M – мономер.

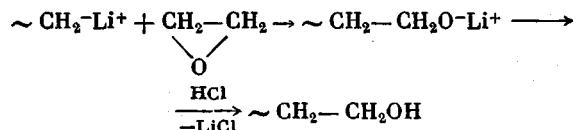
2. Получение «живущего» полимера полимеризацией диеновых мономеров на металлорганическом катализаторе



3. Замена концевых атомов металла в полимере на функциональную группу



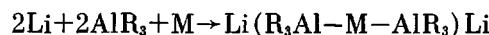
например



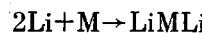
Для получения воспроизводимых результатов и узкого ММР полимера необходимо, чтобы катализатор был растворим в реакционной массе. Выполнение этого требования вызывает определенные трудности, так как металлоорганические катализаторы в основном растворимы в полярных растворителях, позволяющих получать полимеры, содержащие преимущественно 1,2-звенья [4]. В настоящее время разработаны приемы, заключающиеся в проведении полимеризации в несколько стадий с заменой растворителя, с помощью которых можно получать полимеры с достаточно высоким содержанием 1,4-звеньев [2, 4]. Кроме того, известны некоторые бифункциональные катализаторы, как правило, содержащие атомы лития у вторичного углеродного атома, растворимые в неполярных растворителях. Так, при использовании дилитиевого катализатора на основе *транс*, *транс*-2,4-гексадиена в присутствии триэтиламина получен олигоизопрен с концевыми гидроксильными группами, имеющий функциональность 1,9–2,0 и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,0–1,07$ при содержании ~60% 1,4-звеньев [10].

Анионная полимеризация диенов, катализируемая металлическим литием, приводит к получению полимеров с содержанием до 95% 1,4-звеньев. Однако из-за низких скоростей инициирования получить полимеры с невысокой ММ в этом случае не удается. Введение триалкилалюминия, играющего роль регулятора ММ, позволило получать низкомолекулярные диеновые полимеры с концевыми комплексными металлоорганическими группами, способными к количественному замещению на гидроксильную и некоторые другие функциональные группы [11, 12]. Таким способом были получены гидроксилсодержащие полимеры с $M=3000–5000$ и узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$), содержащие в цепи 80–90% 1,4-звеньев [4]. Предложен следующий механизм процесса в присутствии алюминийалкилов [13].

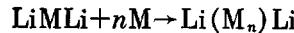
1. Образование первичного литийалюминийорганического комплекса



2. Образование литийорганических соединений (иницирование)



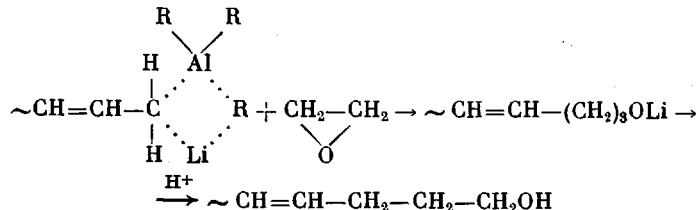
3. Рост цепи



4. Обмен между растущей цепью и первичным литийалюминийорганическим комплексом



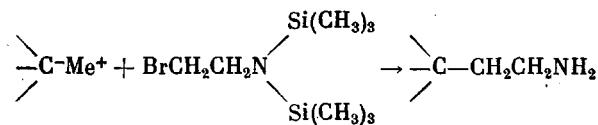
Таким образом, в результате полимеризации образуются «живущие» полимерные цепи заданной ММ с концевыми литийалюминийорганическими группами, способными к замещению функциональными группами



Реакционноспособные олигомеры, получаемые по анионному механизму, как правило, имеют среднечисленную функциональность меньше двух вследствие побочных реакций на стадии полимеризации или в процессе образования функциональных групп. Нарушение функциональности при полимеризации может вызываться следующими причинами [4]: а) разрушением активного конца «живого» полимера за счет реакции с примесями (влага, кислород и др.) или с растворителем; б) термическим распадом полимерных металлоорганических соединений; в) реакциями переноса активного растущего центра на мономер или растворитель.

Кроме того, селективность введения функциональных групп осложняется высокой реакционностью металлоорганических соединений с различ-

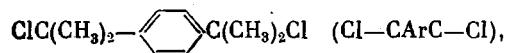
ными функциональными группами органических соединений. Для введения в полимер таких реакционных групп последние должны быть защищены. В частности, такой прием использован для получения олигодиенов с концевыми аминными группами [14]



В настоящее время по анионному механизму выпускается в различном масштабе ряд олигобутадиенов с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами марок «Telagen», «Butarez» (США), «Nisso-PB» (Япония) и [15].

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

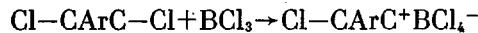
Как заметное явление в синтезе углеводородных реакционноспособных олигомеров следует рассматривать работы Кеннеди, выполненные в последние три года по катионной полимеризации изобутилена в присутствии инициаторов-передатчиков «inifer» (от слов initiation и transfer) [16–23]. С 1979 г. Кеннеди с сотр. по этой проблеме было опубликовано около 20 работ. В разработанном процессе, который, по-видимому, патентуется, в качестве катализатора полимеризации используется BCl_3 , а инициатором-передатчиком обычно служит бифункциональное трет-галоидное соединение типа *n*-дикумилхлорида



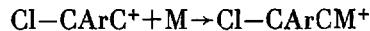
например α, α' -дихлор-*n*-дизопропилбензол.

Механизм получения низкомолекулярного полизобутилена с концевыми трет-атомами хлора описывается следующей схемой [16].

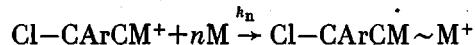
Генерирование ионов



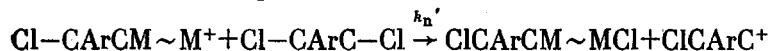
Инициирование



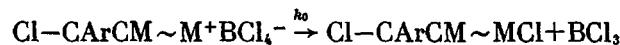
Рост цепи



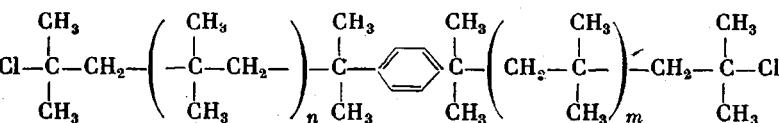
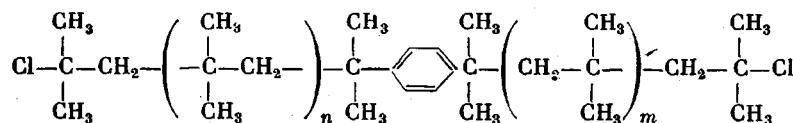
Передача цепи на «inifer»



Обрыв цепи



Образующийся при реакции передачи катион Cl---CArC^+ инициирует полимеризацию. Таким образом, «inifer» используют как для обрыва цепи хлором, так и для инициирования полимеризации, оправдывая тем самым его название. По обоим механизмам обрыва на конце цепи образуется атом хлора у третичного углерода, и полизобутилен имеет следующую структуру:

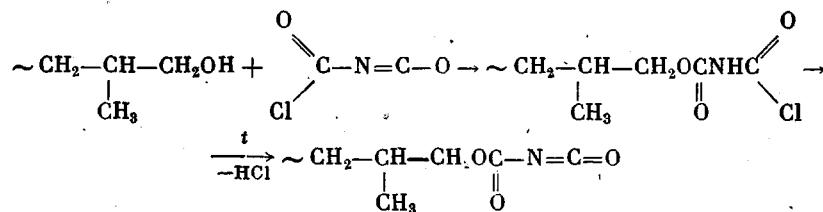


Среднечисленная степень полимеризации \bar{P}_n определяется зависимостью

$$\bar{P}_n = \frac{2k_p[M]}{k_0 + k_{n'}[\text{inifer}]}$$

В более позднем исследовании [17] были обнаружены факты, противоречащие приведенному механизму. Там же было показано, что из всех катализаторов Льюиса только система $\text{BCl}_3/\text{BCl}_4^-$ может быть пригодна для получения бифункционального полимера. Исключительные свойства этой каталитической системы объясняны высокой активностью кислоты и низкой стабильностью противоиона BCl_4^- [17]. Функциональность по хлору низкомолекулярного полизобутилена, равная двум, подтверждена специальными исследованиями [18]. При использовании $\alpha, \alpha', \alpha''$ -трихлор-1,3,5-триизопропилбензола получен трехфункциональный по хлору полизобутилен [19]. Эта концевая структура путем термического дегидрохлорирования [18] или под действием трет-бутилата калия [20] может быть легко переведена в винильную группу.

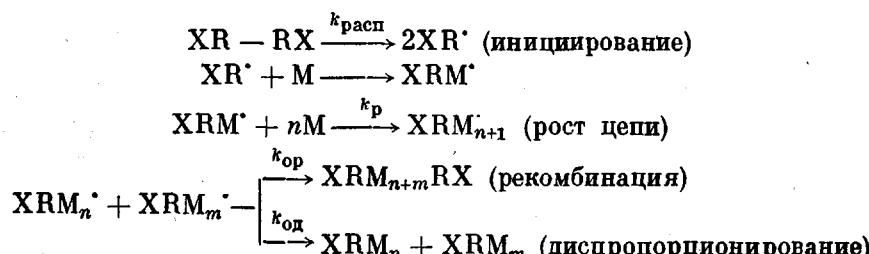
В литературе отсутствуют сведения о подобной олигомеризации других мономеров, кроме изобутилена. Как следует из приведенной выше схемы, только в случае изобутилена благодаря особенностям его структуры возможно получение олигомера, имеющего на обоих концах цепи третичные атомы хлора, способные к дальнейшим превращениям. Концевая винильная группа открывает широкие возможности для дальнейшего использования олигоизобутилена. При гидроксилировании последней получена концевая группировка, содержащая связь $\text{Si}-\text{Cl}$ [21], а путем гидроборирования винильная группа может быть переведена в гидроксильную [22]. Описан синтез и структурирование оксикарбонильных форполимеров полизобутилена, полученных взаимодействием концевых гидроксильных групп с N-хлоркарбонилизоцианатом [23]



Хотя свойства отверженных эластомеров пока не описаны, можно ожидать, что композиции на основе бифункционального олигоизобутилена могут представить большой интерес в качестве герметиков, обладающих в сравнении с олигодиенами повышенной термостойкостью и хорошей атмосферостойкостью.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Этот метод в отличие от анионной полимеризации позволяет получать реакционноспособные олигомеры в одну стадию, поскольку требуемые функциональные группы находятся в составе инициатора. В общем виде схема синтеза таких олигомеров по радикальному механизму выглядит следующим образом:



(X – функциональная группа).

Как следует из приведенной схемы, для получения бифункциональных олигомеров необходимо выполнение по крайней мере двух основных требований: 1) инициатор должен обладать бис-структурой типа $\text{XR}-\dot{\text{R}}$ и содержать требуемую функциональную группу $\dot{\text{X}}$, поскольку фрагменты инициатора связываются химически с макромолекулой (факт, установленный Норришем в 1939 г. [24]); 2) обрыв цепей должен происходить только рекомбинацией, а не диспропорционированием. Таким требованиям отвечают диеновые и некоторые винильные мономеры (стирол, нитрил акриловой кислоты, тетрафтортилен). При частичном протекании реакции обрыва диспропорционированием величина среднечисленной функциональности реакционноспособных олигомеров находится между 1 и 2.

Кроме указанных выше элементарных реакций в реальных процессах синтеза олигомеров могут иметь место побочные реакции передачи цепи макрорадикалами или радикалами инициатора на полимер и растворитель, приводящие к нарушению бифункциональности и к образованиюmono- и трифункциональных макромолекул. Очевидно, что при получении бифункциональных олигомеров указанные побочные реакции должны быть сведены к минимуму. Подробнее этот вопрос обсужден ниже.

Реакционноспособные олигомеры по смыслу своего предназначения должны иметь невысокую ММ с заметным содержанием функциональных групп, используемых для дальнейшего отверждения. Иными словами, условия проведения синтеза должны обеспечивать получение полимеров с низкой степенью полимеризации \bar{P}_n . Эта величина во многом определяется соотношением констант скоростей роста и обрыва цепи $k_p/k_o^{1/2}$ и для случая рекомбинационного обрыва имеет выражение

$$\bar{P}_n = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \left(\frac{2}{k_{\text{расп}} f} \right)^{1/2} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

Очевидно, что большое значение величины $k_p/k_o^{1/2}$ вызывает затруднения при получении низкомолекулярных полимеров (олигомеров). В этом случае требуются высокие скорости иницирования и соответственно очень большие концентрации инициатора. Поэтому в практике синтеза реакционноспособных олигомеров по радикальному механизму в основном применяют диеновые мономеры — бутадиен и изопрен, имеющие низкие значения $k_p/k_o^{1/2}$ ($3,33 \cdot 10^{-3}$ и $3,56 \cdot 10^{-3}$ (л/м·с) $^{1/2}$ при 70° [25]), или их сополимеры с винильными мономерами. Таким образом, диеновые мономеры являются наиболее подходящими для получения бифункциональных олигомеров радикальной полимеризацией. Это находит свое выражение в широком применении указанного метода для синтеза углеводородных олигомеров с различными концевыми функциональными группами.

Инициирующие системы, применяемые в синтезе реакционноспособных олигодиенов. При синтезе реакционноспособных олигомеров по радикальному механизму существуют две основные проблемы: введение требуемой функциональной группы и получение олигомера с высокой степенью бифункциональности. Как отмечалось выше, введение функциональной группы осуществляется через соответствующие структуры инициаторов, в качестве которых применяют азо- или перекисные соединения симметричной структуры (табл. 1). Как следует из приведенных примеров, инициирующий радикал всегда содержит функциональную группу, в связи с чем особенно важным является знание механизма иницирования и характера побочных реакций с участием радикалов инициатора. Что касается азодинитрильных соединений, то механизмы их распада и инициирования достаточно хорошо изучены на примере ДАК. Наличие функциональных групп, удаленных от реакционного радикального центра, не отражается заметным образом на величине $k_{\text{расп}}$ и на эффективности иницирования f , и их значения близки. Отсутствие в азосоединениях нитрильных групп при трет-углеродном атоме приводит к уменьшению стабильности образующихся радикалов и, как следствие, к увеличению E_a и уменьшению $k_{\text{расп}}$.

Таблица 1

Константы скорости распада и эффективности инициирования азо- и перекисных инициаторов бис-структуры, содержащих функциональные группы

Функциональная группа	Формула инициатора	Растворитель	T°	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	f	Литера- тура
-OH	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_3 \text{C}-\text{N}= \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_2$	Ацетон	70	4,3	-	0,78	[25]
-COOH	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_2 \text{C}-\text{N}= \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_2$	»	70	4,6	$130,2 \pm 2$	0,68	[25, 26]
-Br	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br}(\text{CH}_2)_3 \text{C}-\text{N}= \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_2$	»	70	4,5	129,8	0,72	[27]
$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}-\text{C}-\text{N}= \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH} \end{array} \right]_2$	Метанол	95	4,6	127	0,70	[28]
$-\text{C}(=\text{NOH})\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{HON} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}-\text{C}-\text{N}= \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right]_2$	ДМФ	70 80	3,2 13,3	143	-	[29]

Продолжение

Функциональная группа	Формула инициатора	Растворитель	T°	$k_{\text{реакт}}^{\text{ст}}$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	f	Литера-тура
—OH	H ₂ O ₂	Метанол Ацетон <i>Трет</i> -бутанол	90 90 90	1,1 0,7 0,6	84±8 94±8 104±8	0,25–0,30 0,15 0,20	[30]
—COOH	$\left[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2 \text{C}(=\text{O}) \text{O}- \right]_2$	ДМФ Ацетон	70 70	16 4,6	—	—	[31]
—COOH	$\left[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3 \text{C}(=\text{O}) \text{O}- \right]_2$	ДМФ Ацетон	70 70	17,1 4,5	59,4	—	[31]
	$\left[\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \text{O}- \right]_2$	» Толуол	70 70	1,8 0,8	105	0,93 0,90	[27]
	$\left[\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \text{O}- \right]_2$	»	70	0,5	—	—	[32]

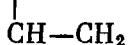
Менее изучен механизм инициирования некоторыми перекисными инициаторами, особенно перекисью водорода, полифункциональными пероксидами и азопероксидами.

Перекись водорода широко используют в качестве инициатора полимеризации в производстве гидроксилсодержащих олигодиенов типа «Poly-BD», выпускаемых десятками тысяч тонн в США и Японии. Полимеризацию диенов в присутствии H_2O_2 проводят, как правило, в спиртах, которые растворяют мономер и H_2O_2 , но осаждают образующийся полимер. Гетерогенность полимеризации осложняет изучение механизма инициирования и накладывает ряд особенностей на протекание самой полимеризации и на структуру получаемого полимера.

Механизм инициирования перекисью водорода изучали в ряде работ [30, 33–36]. Были определены константы скорости гомолитического разложения H_2O_2 в условиях полимеризации [30, 33] и эффективности инициирования по скорости полимеризации и по фрагментам концевых групп в полимере [33, 37]. Найденная эффективность инициирования (0,2–0,3) оказалась заметно более низкой, чем для обычных инициаторов радикальной полимеризации. Причины столь низких значений f до сих пор до конца не выяснены.

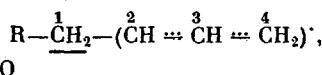
Развитие техники ЯМР высокого разрешения открыло дополнительные возможности исследования механизма инициирования путем изучения структуры концевых групп олигодиенов. Благодаря наличию гидроксилов на конце цепи по полосе резонансного поглощения оксиметиленовой группы $\sim CH_2OH$ удалось идентифицировать сигналы первого мономерного звена и, таким образом, определить его микроструктуру [38, 39]. Оказалось, что при инициировании полимеризации бутадиена H_2O_2 концевые группировки олигомера содержат 32–33% 1,2-звеньев, что существенно выше их среднего содержания в полимерной молекуле (19–22%). На основе этого факта авторами работ [35, 39] было сделано заключение о том, что инициирование полимеризации бутадиена OH-радикалами происходит предпочтительно в 1,2- положение с образованием растущего радикала $OHCH_2-CH^\cdot$.

Этот вывод противоречит общепринятым пред-



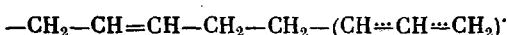
ставлениям, поскольку в случае полимеризации бутадиена конец растущей цепи имеет структуру аллильного радикала $\sim CH_2-CH\ddot{C}H\ddot{C}H_2$.

В работах [38, 40] предложены термодинамически обоснованные объяснения причин увеличения содержания 1,2-звеньев в концевом фрагменте олигобутадиена. Отмечено, что этот факт наблюдается при инициировании не только OH-радикалами, но и другими электрофильтральными радикалами, например *n*-хлорметилбензоатными, и обусловлен различным сопряжением метиленовой группы с аллильным радикалом в концевой структуре



где $R=OH$ или CIC_6H_4CO ,

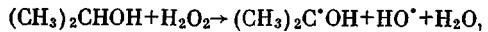
и в середине цепи



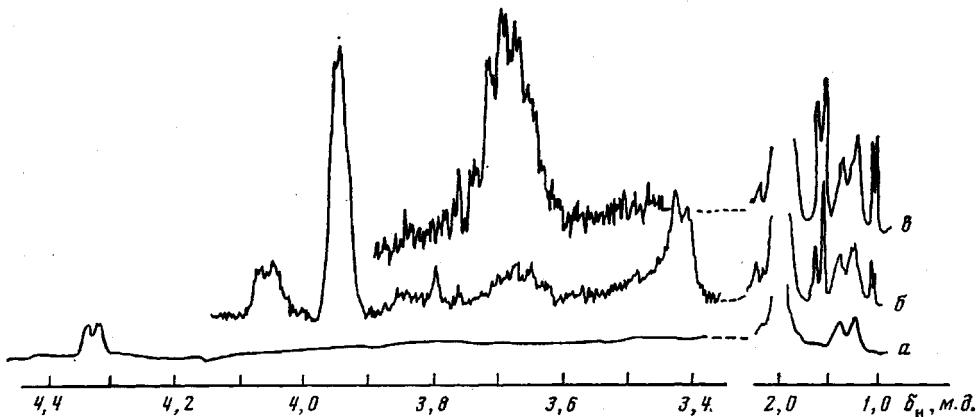
Гидроксильная или ацильная группировка при метилене понижают коэффициент сопряжения с аллильным радикалом, вследствие чего реакционная способность второго и четвертого углеродного атомов выравнивается, что в свою очередь приводит к увеличению содержания 1,2-звеньев в концевых фрагментах [38, 40].

В пользу представлений о комплексообразовании H_2O_2 или ее радикалов свидетельствуют данные по определению фрагментов растворителей в концевых структурах олигобутадиенов, полученных при инициировании перекисью водорода в спиртовой среде. Применение различных экспери-

ментальных методов с использованием меченых ^{14}C спиртов [41], сравнительного анализа содержания OH-групп при ацетилировании и уретанообразовании [42], а также определение методом ЯМР концевых структур [40] показало, что около 25% гидросильных групп в олигобутадиене образуется за счет OH-групп спиртов, используемых в качестве растворителей. В случае изопропилового спирта предложена итоговая схема генерирования радикалов [41]



объясняющая факт внедрения фрагментов спирта в полимер на стадии инициирования. Такое внедрение происходит не за счет реакций передачи, а связано с специфическими особенностями инициирования H_2O_2 , что



ЯМР-спектры олигодиенов (импульсный режим, 150–200 прохождений): *a* – олигобутадиен, полученный при инициировании перекисью бензоила в этаноле ($\times 4$); *б* – гидроксилсодержащий олигодиен, полученный при инициировании H_2O_2 в этаноле ($\times 8$); *в* – гидроксилсодержащий сополимер бутадиена и изопрена, полученный методом анионной полимеризации ($\times 16$)

подтверждается данными [40], полученными с помощью ЯМР-спектроскопии (рисунок).

ЯМР-спектр олигобутадиена, синтезированного в присутствии H_2O_2 в растворе этанола (рисунок, спектр *б*), содержит сигналы с $\delta = 1,085$ и $3,67$ м.д., характерные для метильных и метиновых протонов фрагментов этанола $\sim \text{CH} - \text{CH}_3$. Химические сдвиги указанных протонов были



идентифицированы по олигобутадиену, полученному методом анионной полимеризации, в котором эта концевая структура задана способом обрыва цепи (рисунок, спектр *в*). В спектре олигобутадиена, в случае инициирования перекисью бензоила в растворе этанола, его фрагментов не обнаружено (рисунок, спектр *а*). Если бы фрагменты спирта входили в полимер за счет реакции передачи радикалами инициатора на растворитель, то они присутствовали бы в обоих образцах, так как активность в реакциях передачи с отрывом водорода как H_2O_2 , так и диацильными перекисями достаточно велика и находится приблизительно на одном уровне. Кроме того, одинаковое содержание фрагментов спирта в олигодиенах с низкой и высокой конверсией мономера [41] также указывает на не причастность передачи на растворитель, так как в противном случае по мере увеличения расхода мономера и возрастания роли реакции передачи OH-радикалами на растворитель его доля в полимере возрастала бы. Недавно прямыми экспериментами было показано, что в целом реакции передачи на растворитель радикалами инициатора, в том числе перекисными, идут в незначительной степени [43]. В связи с этим они вряд ли могут быть причиной внедрения в полимер заметных количеств фрагментов растворителя, что наблюдается при инициировании полимеризации H_2O_2 . Более подробно реакции передачи обсуждены ниже.

Таблица 2

Кинетические характеристики три- и азопероксидных инициаторов

Соединение №	Инициатор *	Растворитель *	T°	$k^{**}_{\text{расп}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$		$E_a, \text{кДж/моль}$		f	Литера-тура
				лабильные группы	стабильные группы	лабильные группы	стабильные группы		
1		Этилбензол	80	6,7	—	126,5	156,3	0,4	[44]
			90	18,0	—				
			95	32,0	0,60				
			110	—	3,70				
			120	—	13,0				
2		Этилбензол	80	11,0	—	126,5	158,8	0,4	[45]
			90	29,0	—				
			95	65,0	0,60				
			110	—	3,50				
			120	—	13,0				
3		Хлорбензол	80	8,1	—	121,5	125,7	0,35	[46]
			85	11,6	—				
			90	20,0	—				
			115	—	8,7				
			125	—	28,0				
4		Хлорбензол	80	9,3	—	125,7	125,7	0,23	[47]
			90	28,0	—				
			95	61,0	—				
			105	—	10,0				
			115	—	25,0				
5		Хлорбензол	60	1,2	—	129,9	148,6	0,55	[48]
			70	4,7	—				
			80	17,0	—				
			100	—	0,9				
			110	—	3,0				
6		Хлорбензол	120	—	9,9	130,4	148,2	0,55	[48]
			70	4,0	—				
			80	14,3	—				
			90	49,7	0,3				
			110	—	2,9				
			120	—	10,1				

Окончание

Соединение №	Инициатор *	Растворитель *	T°	$k^{**}_{\text{расп}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$		$E_a, \text{кДж/моль}$		f	Литература
				лабильные группы	стабильные группы	лабильные группы	стабильные группы		
7		Этилбензол	70 80 100 110 120	3,8 14,2 — — —	— — 1,05 3,6 12,1	131,3	151,0		[48]
8		Этилбензол	60 70 80 100 110 120	0,7 2,5 8,3 — — —	— — 1,1 4,0 13,5	119,5	150,0	0,60	[49]
9		Трихлорбензол	80	12,5 (a)	3,6 (n)	—	—	—	[50]
10		o-Дихлорбензол	63 76	1,9 (n)	— 1,9 (a)	—	—	—	[50]
11		Трихлорбензол	65 126	1,9 (a) —	— 1,9 (n)	—	—	—	[50]
12		Трихлорбензол	45 78	1,9 (n) —	— 1,9 (a)	—	—	—	[50]
13		Этилбензол	70 80 90	1,8 (n) 4,7 (n) 12,0 (a)	0,79 (a) 2,58 (a) 7,18 (a)	129,9	114,0	0,24	[51]

* Подчеркнута функциональная группа; R = —C(CH₃)₃. **a — азо-, π — перекисная группа.

Рядом интересных особенностей обладают инициаторы, содержащие в своей структуре группы с различной термоустойчивостью — полифункциональные пероксиды и азопероксиды (табл. 2). С использованием инициаторов этого типа радикальной полимеризацией были получены реакционноспособные олигомеры с концевыми пероксидными группами [47, 52–54]. Различная термоустойчивость перекисных или азогрупп в указанных инициаторах *бис*-структуре позволяет подобрать температурный интервал, в котором имеет место гомолиз практически только одной центральной более лабильной перекисной (или азо-) группы с образованием радикалов, содержащих стабильный в данных условиях пероксидный фрагмент. Эти радикалы входят в образующуюся олигомерную молекулу в виде концевых фрагментов.

Применение трипероксидных инициаторов, в частности пероксида монокарбо-*тетр*-бутилпероксисукцинила (табл. 2, соединение 1), в процессах олигомеризации бутадиена или изопрена позволяет получать олигомеры со среднечисленной функциональностью $\bar{f}_n = 1,5 - 1,85$ [47]. Вместе с тем фракционирование этих олигомеров показало, что они характеризуются большой полидисперсностью по функциональности. Наряду с бифункциональными молекулами (~50%) образуется значительное количество монофункциональных (~38%), а также три- (~12%) и тетрафункциональных макромолекул. На среднечисленную функциональность и выход олигомера существенно влияют условия проведения полимеризации. Повышение температуры позволяет достичь более высоких конверсий мономера, однако при этом часто понижается функциональность олигомера. В целом следует подчеркнуть, что для каждого трипероксидного или азопероксидного соединения имеется оптимальная температура полимеризации, зависящая от структуры используемого инициатора.

Олигодиены с концевыми пероксидными группами оказались интересными для синтеза блок-сополимеров [53, 54], ударопрочных полистирольных пластиков [55], модифицирующих компонентов при получении полимерных композиций [56].

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОДИЕНОВ И ИХ СВЯЗЬ С УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Наряду с ММР одной из важнейших характеристик реакционноспособных олигомеров является величина распределения макромолекул по типу функциональности (РТФ), характеризующая дисперсность олигомера по функциональности. В настоящее время общепризнано, что РТФ олигомера, определяя регулярность построения вулканизационной сетки, оказывает заметное влияние на уровень физико-механических свойств вулканизатов [4, 5]. Влияние ММР на структурные параметры вулканизационной сетки не столь очевидно [57], а в основном проявляется на реологических характеристиках олигомеров [4]. Ширина ММР цепей между узлами сетки, как правило, выше ММР исходного олигомера из-за неполноты конверсии функциональных групп, нарушения стехиометрии, внутримолекулярной циклизации и других побочных процессов, протекающих при отверждении реакционноспособных олигомеров. Поэтому различия величины M_w/M_n для исходных олигомеров нивелируются большими значениями ММР межузловых цепей вулканизатов [57]. Индекс полидисперсности M_w/M_n , характеризующий ширину ММР, для олигодиенов анионной полимеризации находится в пределах 1,0–1,1 [4, 10], в то время как для олигодиенов радикальной полимеризации этот показатель значительно выше и меняется в широком пределе в зависимости от типа инициирующей системы. Как указывалось выше, это обстоятельство обуславливает лучшие реологические характеристики олигодиенов анионной полимеризации.

В настоящее время известны и применяются на практике пути регулирования ММР, в основе которых лежат приемы поддерживания в ходе процесса постоянства величины $[M]/[I]^n$. Этого можно добиться двумя путями: посредством подпитки полимеризующейся смеси инициатором или

мономером, а также при проведении реакции в неизотермических условиях [2, 58]. Если при единовременном введении компонентов мгновенная среднечисленная степень полимеризации возрастает, т. е. $\frac{d\bar{P}_t}{dt} > 0$, то целесообразна подача инициатора в ходе процесса, а при $\frac{d\bar{P}_t}{dt} < 0$ – необходимо дозировать мономер. Критерием, определяющим необходимость подпитки в ходе реакции инициатором или мономером, могут служить выражения, приведенные в работах [59, 60]

$$\frac{d\bar{P}_t}{dt} < 0, \quad \text{если} \quad B[I_0]^{\frac{1}{2}} < 1$$

$$\frac{d\bar{P}_t}{dt} > 0, \quad \text{если} \quad B[I_0]^{\frac{1}{2}} > 1 - \ln(1-\alpha),$$

где

$$B = \left(\frac{8f}{k_{\text{расп}}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}}.$$

На ширину ММР и РТФ олигодиенов, получаемых радикальной полимеризацией, наибольшее влияние оказывают побочные реакции передачи цепи макрорадикалами и радикалами инициатора (первичными радикалами). Концепция об определяющей роли реакций передачи активными радикалами инициатора на формирование молекулярной структуры реакционноспособных олигомеров была развита в ряде работ теоретического и экспериментального характера [59–64]. Выведены уравнения для расчета разветвленности олигомеров, обусловленной реакцией передачи радикалами инициатора на полимер, при различных условиях проведения процесса [59, 60]. Показано расчетным путем и подтверждено экспериментально, что при непрерывной подаче пероксидного инициатора, обеспечивающей постоянство в ходе процесса соотношения $[M]/[I]^{\frac{1}{2}}$, происходит расширение ММР и РТФ, а не их сужение, как следует из существующих представлений. Этот факт объясняет большей интенсивностью процессов передачи радикалами инициатора на полимер при непрерывной подаче инициатора в сравнении с его единовременным введением. Полученные результаты имеют важное практическое значение и указывают на то, что при синтезе реакционноспособных олигомеров в присутствии активных радикалов дозирование инициатора в ходе полимеризации нецелесообразно, так как ухудшаются молекулярные характеристики олигодиенов. Отмечено, что этот вывод не дискредитирует в целом идею дозировки инициатора в ходе процесса, но ограничивает применение указанного способа лишь случаем инициирования малоактивными радикалами типа цианпропильных [59].

Следует отметить, что реакции передачи радикалами инициатора существенны лишь для синтеза низкомолекулярных полимеров, в чем проявляется специфика радикальной олигомеризации в сравнении с синтезом высокомолекулярных полимеров. Это наглядно следует из выражения для среднего числа разветвлений β , приходящихся на один акт роста [60]

$$\beta = (2k_{\text{расп}}f)^{\frac{1}{2}} \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}} \frac{k_n \alpha}{k_n \alpha + k_i(1-\alpha)} \cdot \frac{[I]^{\frac{1}{2}}}{[M]}$$

где k_n и k_i – константа скорости передачи на полимер радикалами инициатора и константа инициирования соответственно, α – конверсия мономера, т. е. при заданном значении α имеем $\beta = \varphi([I]^{\frac{1}{2}}/[M])$. Очевидно, что величина β существенно выше в олигомеризационных процессах, где используют в 10–15 раз более высокие концентрации инициатора и в 2–3 раза меньшие концентрации мономера, чем при синтезе высокополимеров в массе. Характерно, что реакции передачи радикалами инициатора вообще не рассматриваются в классической теории радикальной полиме-

ризации, разработанной применительно к синтезу высокомолекулярных соединений.

Интересные результаты получены при изучении реакций передачи радикалами инициаторов на растворители, которые служат источником образования монофункциональных макромолекул. Применение радиометрической методики, а также ЯМР-спектроскопии на ядрах дейтерия показало, что константы передачи на толуол и ацетон (наиболее распространенные растворители при синтезе реакционноспособных олигомеров) имеют неожиданно низкие значения (0,01–0,03), что в ~50 раз меньше соответствующих констант передачи на полибутадиен радикалами диацильных перекисей [43]. На основе полученных данных была сделана оценка предельного содержания монофункциональных макромолекул в олигодиенах: 4–5% при инициировании азодинитрильными и 6–8% при инициировании перекисными соединениями. В последнем случае расчетные количества монофункциональных макромолекул заметно расходятся с известными экспериментальными данными. Возможные причины такого расхождения обсуждены в работе [43].

Развитие теоретических представлений в области радикальной олигомеризации и накопленный экспериментальный материал по реакциям передачи позволили в настоящее время подойти к решению проблемы теоретического расчета молекулярных параметров реакционноспособных олигомеров при различных условиях их синтеза.

В работах [65, 66] теоретически исследована зависимость между кинетикой изменения ММР и скоростью реакции передачи цепи на полимер макрорадикалами в условиях разветвленной радикальной полимеризации. Были получены соотношения, позволяющие определить некоторые характеристики распределения центров ветвления по макромолекулам исходя из экспериментальных кинетических данных и изменения средних ММ. В работе [64] описана математическая модель радикальной олигомеризации, учитывающая все побочные реакции, которые оказывают влияние на РТФ и ММР. Проанализирован вклад отдельных реакций на указанные молекулярные параметры, вычислены значения \bar{M}_w/\bar{M}_n и РТФ олигодиенов, синтезированных в присутствии диацильных перекисей. Эти исследования, несомненно, расширяют возможности осуществления целенаправленного синтеза реакционноспособных олигомеров с заранее заданными молекулярными характеристиками, а также их прогнозирования при различных условиях синтеза.

Таким образом, опубликованные в последние годы работы теоретического и синтетического характера свидетельствуют о продолжающемся развитии химии реакционноспособных олигомеров. Важным стимулом в проведении подобных исследований является несомненная практическая ценность таких олигомеров, о чем свидетельствуют расширяющиеся с каждым годом области их применения. Есть основание предполагать, что интерес к этому классу полимеров сохранится и в последующем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никандров А. П., Антипова М. П., Ильинская Н. Т. Пром-сть синт. каучука, 1980, № 12, с. 11.
2. French D. M. Rubb. Chem. and Technol., 1969, v. 42, № 1, p. 71.
3. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. В кн.: Успехи химии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1972, с. 5.
4. Петров Г. Н., Калаус А. Е., Белов И. Б. В кн.: Синтетический каучук. Л.: Химия, 1976, с. 411.
5. Кофман Л. С., Петров Г. Н., Калаус А. Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 676.
6. Петров Г. Н., Лыкин А. С. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 6, с. 1203.
7. Берлин А. А., Кефели Т. Э., Королев Г. В. Полиэфириллаты. М.: Химия, 1967.
8. Берлин А. А., Межиковский С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 531.
9. Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Тризна Н. Н., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 172.
10. Morton M., Fetter L., Inomata J., Rubio D., Young R. Rubb. Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 2, p. 303.

11. Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. М., Шибанова О. М. А. с. 226155 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1968, № 29, с. 79; А. с. 224060 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1968, № 25, с. 79; А. с. 330178 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1972, № 8, с. 84.
12. Петров Г. Н., Шибанова О. М. Высокомолек. соед. Б. 1969, т. 11, № 11, с. 868.
13. Шмагин В. П., Петров Г. Н., Толстопятов Г. М. В кн.: Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979, с. 3.
14. Hirao A., Hattori I., Sasagawa T., Jamagishi K., Nakahama S. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, № 1, p. 59.
15. Никандров А. П., Антипова М. П., Ильинская Н. Т. Пром-сть синт. каучука, 1980, № 11, с. 19.
16. Kennedy J. P., Smith R. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980, v. 18, № 5, p. 1523.
17. Wondraczek R., Kennedy J., Storey R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 1, p. 43.
18. Iván B., Kennedy J., Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1981, v. 16, № 2, p. 533.
19. Kennedy J., Ross L., Lackey J., Nyukan O. Polymer Bull., 1981, v. 4, № 1/2, p. 67.
20. Kennedy J., Chang V., Smith R., Iván B. Polymer Bull., 1979, v. 1, № 10, p. 575.
21. Chang V. S., Kennedy J. P. Polymer Bull., 1981, v. 5, № 7, p. 379.
22. Iván B., Kennedy J. P., Chang V. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 11, p. 3177.
23. Wondraczek R., Kennedy J. Polymer Bull., 1981, v. 4, № 8, p. 445.
24. Norrish R. G. W. Trans. Faraday Soc., 1939, v. 35, № 8, p. 1081.
25. Каргавых В. П., Драч В. А., Барапцевич Е. Н., Абраменко Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1226.
26. Тиме Т. А., Барапцевич Е. Н., Каргавых В. П., Брыль Д. Г. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 255.
27. Пронин Б. Н., Барапцевич Е. Н., Шумный Л. В., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1615.
28. Кочетов Д. П., Грищенко Ф. Р., Грищенко В. К. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 467.
29. Белов И. Б., Барабан О. П., Рыскина А. Э. В кн.: Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979, с. 31.
30. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. Теор. и эксперим. химия, 1972, т. 8, № 4, с. 532.
31. Калаус А. Е., Тиме Т. А., Соловьева Н. А., Брыль Д. Г., Лейзерович М. Ю. В кн.: Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979, с. 17.
32. Барапцевич Е. Н., Саракуз О. Н., Фомин С. Е., Лановская Л. М. Каучук и резина, 1982, № 5, с. 20.
33. Грищенко В. К., Спирин Ю. Л. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 980.
34. Brosse J. C., Legeay G., Bonnier M., Pinazzi C. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 8, S. 1737.
35. Brosse J.-C., Bonnier M., Legeay G. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 2, S. 303.
36. Бойко В. П., Грищенко В. К., Яцимирская Т. С. Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 4, с. 415.
37. Королькова М. Д., Барапцевич Е. Н., Маслий Л. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, с. 16.
38. Бреслер Л. С., Барапцевич Е. Н., Береснева Н. К., Пронин Б. Н., Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 723.
39. Fages G., Pham Q. T. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 4, S. 1011.
40. Bresler L. S., Barantsevich E. N., Polyansky V. I., Ivanchev S. S. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 10, S. 2479.
41. Валуев В. И., Дмитриева Т. С., Шляхтер Р. А., Яцимирская Т. С., Бойко В. П., Грищенко В. К. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1168.
42. Бойко В. П., Грищенко В. К., Яцимирская Т. С. Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 5, с. 532.
43. Барапцевич Е. Н., Каргавых В. П., Бреслер Л. С., Насонова Т. П., Каргавых А. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 140.
44. Галибей В. И., Толпыгина Т. А., Иванчев С. С. Ж. орган. химии, 1970, т. 6, № 8, с. 1585.
45. Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С., Кузнецов В. И., Галибей В. И. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, № 7, с. 1630.
46. Кузнецов В. И., Иванчев С. С. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, № 10, с. 2085.
47. Иванчев С. С., Артамонова Т. М., Белов И. Б., Насонова Т. П., Кузнецов В. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 426.
48. Сыров А. А., Иванчев С. С., Примаченко О. Н., Петров Г. Н., Кузнецов Т. А., Пронин Б. Н., Комендантова Н. Н. А. с. 598887 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 29, с. 276.
49. Сыров А. А., Иванчев С. С., Примаченко О. Н., Полозов Б. В., Демидова В. А. А. с. 883026 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 43, с. 100.
50. Sheppard C. S., Bafford R. A., MacLeay R. E. Pat. 1905915 (FRG).—Printed in Chem. Abstrs, 1970, v. 72, № 4, 13201 с.
51. Shulz M., West G., Ourk S. J. Prakt. Chem., 1975, B. 317, № 3, S. 463.
52. Иванчев С. С. Докл. I Всес. конф. по химии и физ. химии полимеризационно-

- способных олигомеров. Черноголовка, 1977, т. 2, с. 314 (Препринт / ИХФ АН СССР).
53. Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1923.
 54. Iwantshev S. S. Plaste und Kautschuk, 1979, B, 26, № 3, S. 121.
 55. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Белов И. Б. А. с. 476283 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1975, № 25, с. 77.
 56. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Евдокимов Е. И., Коновал И. В. А. с. 524824, 524825 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 30, с. 68.
 57. Германова Г. Б., Салис К. Ю., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Каучук и резина, 1981, № 1, с. 39.
 58. Спирин Ю. Л., Кочетов Д. П. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 97.
 59. Баранцевич Е. Н., Карташых В. П., Драч В. А., Иванчев С. С., Насонова Т. П., Ротенберг Э. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2263.
 60. Ivantchev S. S., Barantsevich E. N., Kartashykh V. P., Dratch V. A., Makromolek. Chem., 1982, v. 183, № 1, p. 73.
 61. Henrici-Olive G., Olive S. J. Polymer Sci., 1960, v. 48, № 150, p. 329.
 62. Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С., Юрженко А. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 692.
 63. Баранцевич Е. Н., Карташых В. П., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 1, с. 101.
 64. Карташых В. П., Лавров В. А., Баранцевич Е. Н., Шпаков П. П., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25.
 65. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 12, с. 2772.
 66. Таганов Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 405.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического
каучука им. С. В. Лебедева
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.XI.1982

PROGRESS IN THE FIELD OF SYNTHESIS OF REACTIVE HYDROCARBON OLIGOMERS WITH END FUNCTIONAL GROUPS

Barantsevich Ye. N., Ivanchev S. S.
Review

Summary

The results of recent studies in the field of synthesis of hydrocarbon reactive oligomers with functional end groups using anionic, cationic and radical polymerization are discussed. The mechanism and kinetics of the process, the relation of molecular characteristics of obtained oligomers (molecular masses, molecular mass distribution and functionality distribution) with conditions of synthesis are analysed.