

УДК 541.64:542.952

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННО-ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

Долгоплоск Б. А.

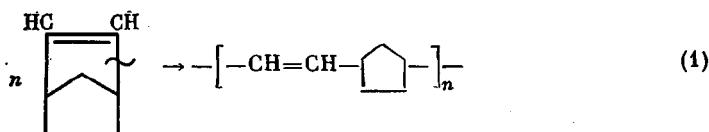
Обзор

Рассмотрен механизм цепного процесса раскрытия циклоолефинов под влиянием карбеновых комплексов и механизм образования активных центров при распаде металлоорганических соединений переходных металлов. Иллюстрируется возможность использования реакций метатезиса для получения новых полимерных и олигомерных материалов. Рассмотрена природа активных центров при полимеризации диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов (Ni, Cr, Ti, Mo, W, Nd) и механизм стереорегулирования. Освещены итоги исследований по разработке нового процесса получения ударопрочного полистирола на основе анионной полимеризации. Изложены новые подходы к решению задачи синтеза «идеальных» резин общего назначения. Обобщены результаты исследований по дегидрированию различных полимеров хинонами.

Координационно-ионная полимеризация охватывает чрезвычайно широкий круг проблем в теоретическом и практическом аспектах. В настоящем сообщении освещены следующие вопросы.

1. Реакции метатезиса и их использование для получения полимерных материалов.
2. Стереоспецифическая полимеризация диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов.
3. Системы на основе соединений лантаноидов для стереоспецифической полимеризации диенов.
4. Некоторые новые данные о механизме стереорегулирования при координационной полимеризации диенов.
5. Получение ударопрочного ПС на основе анионной полимеризации.
6. Некоторые новые подходы к синтезу резин общего назначения.
7. Дегидрирование полимеров хинонами.

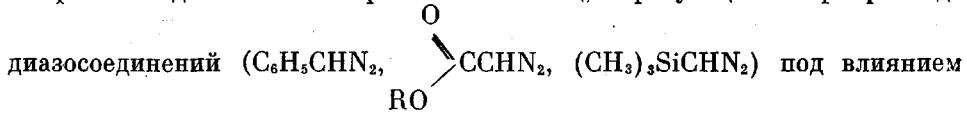
Реакции метатезиса и их использование для получения полимерных материалов. Исследованиями Натта с сотр. [1, 2] уже давно было установлено, что циклопентен и некоторые другие циклоолефины полимеризуются под влиянием каталитических систем, состоящих из галогенидов вольфрама или молибдена и алюминийорганических соединений. Реакция сопровождается образованием полимеров, количественно сохраняющих двойные связи в *цис*- или *транс*-конфигурациях. Сначала предполагали, что эта необычная реакция протекает с разрывом C—C-связи рядом с двойной [3]



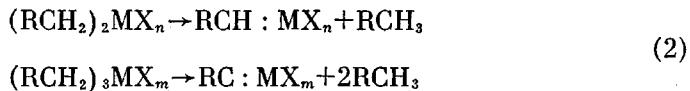
На основе исследования продуктов распада озонидов, полученных из сополимера циклопентена, меченного C^{14} , и циклооктена, Далласта сделал вывод [4], что раскрытие циклоолефинов протекает с непосредственным разрывом двойных связей и что оно является частным случаем реакции

* Доклад на 21-й конференции по высокомолекулярным соединениям.

метатезиса олефинов под влиянием тех же катализитических систем. Впервые исследованиями нашей лаборатории было показано, что при полимеризации различных циклоолефинов (цикlopентена, циклооктена, норборнена, циклооктадиена, циклододекена) при малой глубине конверсии образуются очень высокомолекулярные продукты. Это указывало на цепную природу процесса. Возможность инициирования полимеризации циклоолефинов под влиянием карбеновых частиц, образующихся при распаде

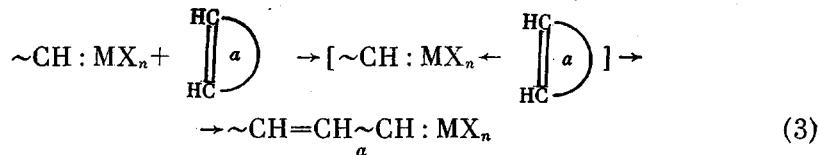


WCl_6 , явилась первым экспериментальным подтверждением роли карбеновых активных центров [5–7]. Реакция раскрытия циклоолефинов подчиняется всем общим закономерностям, характерным для цепных процессов. В частности, она ингибируется очень малыми количествами олефинов, образующих более стабильные карбеновые комплексы, чем комплексы растущей цепи (винилалкиловые эфиры, винилалкилсульфиды, триметилвинилсилан) [8]. Поскольку катализитические системы, инициирующие реакции метатезиса, состоят из галогенидов W, Mo, Re и Ta и алкилирующих соединений (R_2AlCl , R_3Al , RAICl_2 , R_4Sn , RLi и т. п.), естественно было ожидать, что первым продуктом реакции является металлоорганическое соединение переходного металла. На примерах галогенидов Mo, W, Ta, Re и многих других переходных металлов было показано, что карбеновые и карбиноевые комплексы возникают при распаде металлоорганических соединений переходных металлов в момент их образования [9]

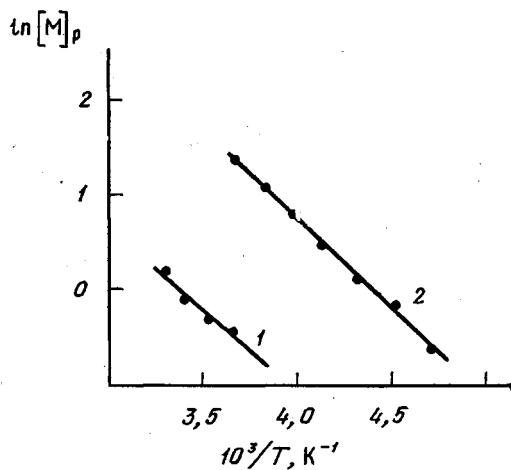


В табл. 1 представлены данные, иллюстрирующие долю реакций, ведущих к появлению карбеновых и карбиноевых частиц при распаде металлоорганических соединений в момент образования. Исходные металлоорганические соединения лития и магния не содержали β -водородных атомов, что исключало возможность β -распада с получением соответствующих олефинов. В табл. 1 приведены результаты, полученные при различных соотношениях металлоорганического соединения и галогенидов переходных металлов. Исследования показали, что реакции протекают без радикальных стадий. Предложенные ранее схемы распада металлоорганических соединений указанного типа предусматривали реакции по пути а (образование продуктов рекомбинации R–R). Как видно из приведенных данных, определяющим является путь распада, ведущий к появлению карбеновых и карбиноевых частиц. Интересно отметить, что такой путь характерен также для переходных металлов, не участвующих в реакциях метатезиса (Pt, Pd, Cr, Rh, Co) и широко применяемых в гетерогенном и гомогенном катализе превращения углеводородов. Это представляет несомненный интерес для понимания химизма элементарных актов при катализитических превращениях углеводородов.

Комплексы карбенов с восстановленными переходными металлами характеризуются относительно большой продолжительностью жизни и ведут полимеризацию по механизму «живых» цепей. Механизм реакции был представлен схемой



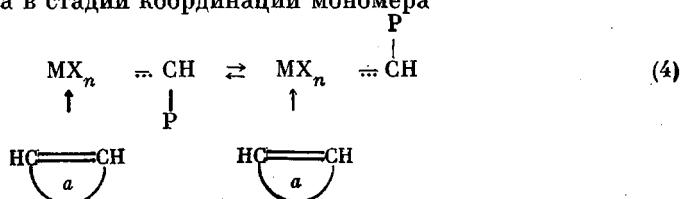
Полимеризация протекает с очень большой скоростью в области температур от -30 до $+30^\circ$ с образованием высокомолекулярных аморфных или кристаллических полимеров. Полипентенамер, содержащий 97% *цис*-



Температурная зависимость равновесия полимер – мономер при полимеризации циклопентена: 1 – система *транс*-полиисопентенамер – циклопентен [10]; 2 – система *цис*-полиисопентенамер – циклопентен [11]

звеньев, представляет собой каучук с $T_c = -114^\circ$, не кристаллизующийся до температуры стеклования. *Транс*-полиисопентенамер (~80% *транс*-звеньев) содержит кристаллическую фазу, плавящуюся при 20°. Полимеризация циклопентена представляет собой обратимый процесс, в котором положение равновесия зависит от конфигурации звеньев. Как показано на рисунке, в случае *цис*-конфигурации оно более сдвинуто в сторону мономера [10, 11].

Содержание *цис*-звеньев повышается с понижением температуры полимеризации. Почти все исходные циклоолеины содержат *цис*-двойные связи (цикlobутен, циклоизопрен, норборнен, циклооктен, циклооктадиен), а формирование *транс*-звеньев, по-видимому, обусловлено *цис*-изомеризацией активного центра в стадии координации мономера



Для танталовых комплексов энергию вращения по связи углерод – тантал Шрок [12] оценивает в ~58–92 кДж/моль. Для соединений вольфрама она может быть существенно ниже. Были изучены также полимеры, получаемые на основе полимеризации циклоолеинов. В табл. 2 приведены данные о структуре и свойствах различных полимеров.

Реакция метатезиса уже в настоящее время представляет технический интерес для получения полипентенамеров и сополимеров циклопентена с норборненом. Перспективными являются полиоктенамеры, характеризующиеся T_c около -100° и высокой стойкостью к окислительному старению. *Транс*-полиоктенамер представляет интерес как биологически разрушающий кристаллический материал вместо ПЭ. Все катализаторы метатезиса, приводящие к образованию карбеновых активных центров, в отсутствие мономера вызывают деструкцию ненасыщенных полимеров в углеводородных растворах.

При координации двойной связи собственной цепи с активным центром происходит деструкция полимера, сопровождающаяся образованием циклических олигомеров. Реакция протекает весьма быстро при комнатной температуре без тепловых эффектов под влиянием очень малых количеств катализатора. В табл. 3 иллюстрируется эффективность действия вольфрам- и молибденсодержащих систем для деструкции различных полидиенов.

Таблица 1

Доля реакций α -распада при разложении металлоорганических соединений переходных металлов при комнатной температуре

Системы	Доля реакций (%)	
	(а)	(б) + (в)
$CD_3Li + MoCl_5 (WCl_6)$	1–35	65–99
$(CH_3)_3SiCH_2Li + MoCl_5, WCl_6$	0–30	70–100
$TaCl_5, RhCl_3$		
$(CH_3)_3SiCH_2Li + ReCl_5, PtCl_4, CoCl_2$	55–61	39–45
$C_6H_5CH_2MgCl + MoCl_5, WCl_6, ReCl_5,$ $RhCl_3, PtCl_4, CrCl_3$	14–32	68–86
$C_6H_5CH_2Li + NdCl_3, YCl_3$	4	96
$C_6H_5\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}CH_2Li + YCl_3$	–	100

Примечание. $RCH_2MX_n \rightarrow RCH_2-CH_2R + MX_n$ (а); $(RCH_2)_2MX_n \rightarrow RCH_2 + RCH:MX_n$ (б);
 $(RCH_2)_3MX_m \rightarrow 2RCH_2 + RC:MX_m$ (в).

Таблица 2

Микроструктура и свойства различных полиалкенамеров

Полимер	T_c^0	Содержание звеньев, %		$T_{пл}^0$	Литература
		цис-	транс-		
 → полипентенамер	-114 -97	99 15	1 85	-41 18	[13]
 C_8 → полиоктенамер	-108 -- --	93 60 10	7 40 90	18 -8 62	[13]
 C_{12} → полидодекенамер	--	30	70	74	[14]
 → полинорборнен	+54	34	66	—	[15]

Таким же образом деструктируются цис-полизопрен и бутадиен-стирольные каучуки. В присутствии олефинов аналогичная реакция с участием полимера и олефина приводит к образованию линейных олигомеров. Перечисленные примеры указывают на возможные пути получения новых типов олигомеров для лакокрасочной промышленности.

Нерастворимые гели из указанных каучуков в присутствии небольших количеств олефина в ходе деструкции полностью переходят в раствор.

Следует отметить, что в определенных условиях в реакцию сометатезиса с циклоолефинами вовлекаются циклоолефины, содержащие функциональные группы, например продукты взаимодействия циклопентадиена с малеиновым ангидридом или акриловыми эфирами и другие соеди-

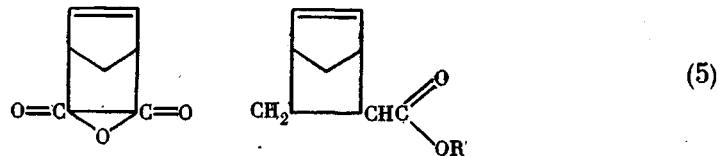


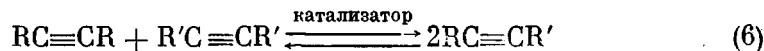
Таблица 3

Деструкция полидиенов под влиянием катализаторов метатезиса
(Концентрация полимера 4–10 вес. %, температура 25°)

Полимер	Каталитическая система	$[\eta]$, дл/г	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	Время, мин	$[\eta]$, дл/г	\overline{M}_n	Содержание звеньев, %		Литература
		исходный полимер			полученный полимер		чис- транс-		
1,4- <i>цис</i> -Полибутадиен	WCl ₄ –EtAlCl ₂	2,55	250	60	0,21	2150	76	20	[16]
	Mo(C ₄ H ₇) ₄ –EtAlCl ₂	2,55	250	120	0,83	5210	91,5	5	[17]
	W(OR) ₂ Cl ₄ –EtAlCl ₂	2,5	—	68	0,2	—	36	59	[18]
1,4- <i>цис</i> -Полизопрен +5% α -олефина	W(OR) ₂ Cl ₄ –Et ₂ AlCl – анизол	5,9	—	1440	0,152	4420	95	2	[19]
1,4- <i>цис</i> -Полибутадиен	MoCl ₃ (C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ –Et ₂ AlCl	2,5	200	60	0,1	1280	92	5	[20]

нения [21]. Это открывает возможность получения олигомеров и полимеров с высокими адгезионными характеристиками. Реакция сометатезиса ненасыщенных полимеров с бифункциональными олефинами в принципе позволяет получать олигомеры с функциональными группами на концах.

В последние годы было установлено, что аналогичные реакции метатезиса ацетиленовых углеводородов легко протекают при комнатной температуре под влиянием карбиновых комплексов вольфрама. Так, под влиянием карбинового комплекса (CH₃)₃CC≡W[OC(CH₃)₃]₃ алкилацетилены перераспределяются до равновесия уже через несколько минут в соответствии с уравнением [22]



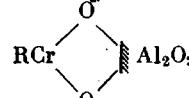
Реакции раскрытия двойных и тройных связей становятся энергетически возможными, когда на переходном металле возникают координационно-связанные карбеновые и карбиноные частицы. Цепные реакции, протекающие с полным разрывом двойных и тройных связей, раньше казались энергетически невозможными. Свободные карбены и карбины — весьма активные частицы, неизбирательно реагирующие с растворителями и мономерами в момент образования (реакции внедрения по связям C–H, C–C, C=C, C–M и т. п.). Фишеровские карбеновые комплексы с переходными металлами представляют собой кристаллические соединения, высокая стабильность которых определяется строением карбенов и наличием у переходного металла особых стабилизирующих лигандов [23].

Карбеновые и карбиноные комплексы, участвующие в реакциях метатезиса, энергетически занимают промежуточное положение между указанными частицами. В связи с этим они могут быть использованы в избирательных цепных реакциях, как свободные радикалы или анионные системы, в которых реакция протекает по связи C–M.

Стереоспецифическая полимеризация диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов. Широкое применение для полимеризации ранее нашли металлоорганические соединения щелочных металлов, особенно металлоорганические соединения, действующие по механизму «живых цепей». При изучении природы активных центров в циглеровском катализе было установлено, что индивидуальные металлоорганические соединения многих переходных металлов являются высокоэффективными избирательными катализаторами для стереоспецифической полимеризации диенов. К ним относятся металлоорганические соединения Ti⁴⁺, Ti³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cr²⁺, Mo⁴⁺, W⁴⁺, Nd³⁺ и т. п.,

Таблица 4

**Полимеризация диенов под влиянием металлоорганических соединений
переходных металлов**

Металлоорганическое соединение	Мономер	Содержание звеньев в полимере, %				Литера-тура
		1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-	3,4-	
RNiI	Бутадиен	6	92	2	—	[24]
RNiOCOCl ₃ (OCOCF ₃)	»	96	2	2	—	[25]
RNiCl-акцептор	»	98	1	1	—	[26]
RNiI	Изопрен	0	95	1	4	[27]
R ₂ Ti	Бутадиен	20	20	60	—	[28]
R ₂ TiCl	»	35	19	46	—	[28]
R ₂ TiBr	»	66	13	21	—	[28]
R ₂ TiI	»	97	0,5	2,5	—	[28]
R ₂ TiCl	Изопрен	19	36	6	39	[28]
R ₂ TiI	»	87	0	0	13	[28]
R ₃ Ti	Бутадиен	25	15	60	—	[29]
R ₂ TiCl	»	64	8	28	—	[30]
R ₂ TiI	»	91	7	2	—	[30]
RTiCl ₂	»	0	90	10	—	[30]
RTiI ₂	»	32	55	13	—	[30]
R ₂ Cr	Бутадиен	0	19	81	—	[31]
R ₂ CrO ₂ SiO ₂	»	0	94	6	—	[32]
R ₂ CrO ₂ SiO ₂	Изопрен	0	97	0	3	[32]
	»	95	0	0	5	[32]
R ₂ MoX(Cl, Br, I)	Бутадиен	11	1–2	87–99	—	[33]
R ₃ WX(Cl, Br, I)	»	0	8	92	—	[34]
R ₃ Nb	Бутадиен	0	0	100	—	[35]
R ₂ NbCl	»	91	5,5	3,5	—	[35]
R ₃ Nd	»	0	97	3	—	[36]

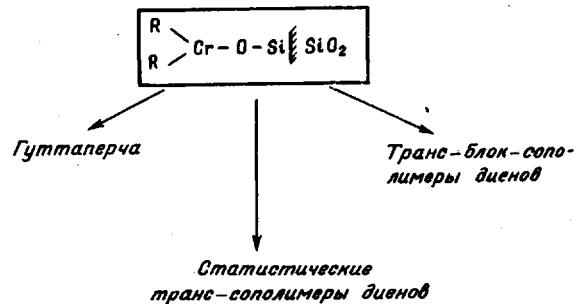
стереоспецифичность действия которых зависит как от природы металла, так и от природы связанного с ним аниона. На основе этих соединений могут быть получены 1,4-цис- и 1,4-транс-полимеры диенов, аморфные и кристаллические 1,2-полибутадиены, олигомеры с функциональной группой на конце полимерной цепи и сополимеры различных типов. Данные, приведенные в табл. 4, иллюстрируют стереоспецифичность действия различных индивидуальных металлоорганических соединений.

Во всех указанных случаях полимеризация протекает по связи С–М.

На одном и том же металле в зависимости от природы окружающих металлов лигандов и от его валентного состояния могут быть реализованы все возможные микроструктуры звеньев с высокой избирательностью действия. Приведенные выше примеры являются прямым экспериментальным доказательством участия в циглеровском катализе металлоорганических соединений переходных металлов и в большинстве случаев раскрывают природу активных центров в циглеровском катализе. Главная роль алюминийорганических соединений состоит в алкилировании соединений переходных металлов, приводящем к образованию металлоорганического активного центра. В ряде систем образующиеся алкилалюминийхлориды, координируясь с активным центром (с соединением переходного металла), играют роль электроноакцепторов, повышающих эффективность и стереоспецифичность действия систем. Однако во всех этих случаях алюминийорганические соединения могут быть заменены другими электроноакцепторными компонентами. На примере металлоорганических соединений хрома впервые была установлена возможность полимеризации по механизму «живых» цепей на соединениях переходных металлов [32].

π-Аллильные соединения хрома, химически связанные с поверхностью SiO₂ или алюмосиликата, термически более стабильны, чем металлоорганические соединения лития. На них даже при 70° сохраняется механизм роста по закону «живых» цепей. Полимеризация различных диенов приводит

к формированию 1,4-транс-звеньев. Близкие значения констант сополимеризации различных диенов на рассматриваемом катализаторе и сохранение транс-структуры звеньев в сополимерах открывают перспективу получения новых типов полимеров [37, 38].



Указанные на схеме направления иллюстрируют возможность получения на этом катализаторе различных типов полимеров с заданным составом. Для производства цис-полибутадиена в промышленных условиях используют систему $R_3Al - TiI_4$ или $R_3Al - TiI_nCl_{4-n}$. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что истинным активным центром в этих системах является металлоорганическое соединение R_2TiI , причем на одном атоме титана растут две полимерные цепи. Природа активного центра в системе $R_3Al - TiCl_4$ для получения цис-полиизопрена также изучается в настоящее время путем синтеза и использования для полимеризации индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов опубликованы в работах [39–41]. Из всех синтезированных и использованных до настоящего времени металлоорганических соединений переходных металлов перспективный технический интерес могут представить металлоорганические соединения хрома и никеля, которые в определенных условиях можно синтезировать в углеводородных средах. Литийорганические соединения по механизму действия также относятся к катализаторам координационного типа.

Стереоспецифичность их действия в отношении цис-стереорегулирования при полимеризации диенов, как известно, возрастает по мере понижения концентрации RLi в растворе, что связано с уменьшением доли ассоциированных форм соединения лития. Очень высокая стереоспецифичность действия достигается при этом только при слишком малых концентрациях литийорганического соединения, что не позволяет пока использовать этот прием для технических целей. Изучение путей разрушения ассоциатов RLi без увеличения полярности связи $C-Li$ представляет się поэтому весьма важной задачей.

Следует отметить, что под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов такие мономеры, как винилхлорид и хлоропрен, полимеризуются и сополимеризуются с олефинами и диолефинами. Так, на металлоорганических соединениях титана и никеля винилхлорид и хлоропрен способны к сополимеризации с бутадиеном и олефинами, причем в отличие от обычных анионных систем в ряде случаев полярные мономеры существенно менее реакционны, чем олефины и бутадиен, что коррелирует с координационным механизмом роста цепи [42]. Металлоорганические соединения изученных переходных металлов при низких температурах не разрушаются хлорсодержащими мономерами и соответствующими полимерами. В табл. 5 приведены данные по сопоставлению значений r_1 и r_2 в координационных и радикальных системах.

Константы сополимеризации винилхлорида и α -бутина близки между собой, а бутадиен и этилен существенно реакционнее соответственно хлоропрена и винилхлорида. Применение металлоорганических активных

Таблица 5

Константы сополимеризации в координационных и радикальных системах [42]

Катализатор	Мономеры		Константы со- полимеризации		Константы ради- кальной сополи- меризации	
	M ₁	M ₂	r ₁ [42]	r ₂ [42]	r ₁ [43, 44]	r ₂ [43, 44]
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ Ti	Хлоропрен	Бутадиен Акрилонитрил	10,0 0,27	0,65 2,3	3,4 6,0	0,06 0,01
π -C ₅ H ₉ NiCl	Хлоропрен	Бутадиен	0,1	11	3,4	0,06
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ Ti	Винилхлорид	Этилен α -Бутилен	0,4 1,7	38 0,8	3,6 —	0,24 —

Таблица 6

Структура полимеров в зависимости от концентрации R₀Li в гептане

Мономер	R ₀ Li, моль/л	Содержание звеньев, %				
		цис-	транс-	1,2-	3,4-	Литература
Бутадиен	0,073	30	46	24	—	[54]
	0,012	44	46	10	—	[54]
	0,0003	47	45	8	—	[54]
	0,00005	70	28	2	—	[54]
	0,00001	86	10	4	—	[55]
Изопрен	0,061	74	18	—	8	[54]
	0,001	78	17	—	5	[54]
	0,0001	84	11	—	5	[54]
	0,000008	97	—	—	3	[54]

Таблица 7

Энергия активации реакции дегидрирования полимеров хлоранилом [68–70]

Полимер	Растворитель	Интервал температур, °C	Энергия активации, кДж/моль
цис-Полибутадиен	Бензол	110–130	73,6
	Хлорбензол	100–120	54,3
транс-Полибутадиен	Бензол	110–130	71,5
	Хлорбензол	100–120	56,8
цис-Полизопрено	Бензол	100–120	74,8
	»	100–120	71,5
транс-Полизопрено	»	120–140	74,0
Полихлоропрен	Хлорбензол	180–210	66,9
Полиаценафтилен	Хлорбензол	180–210	82,8
Полистирол	»	180–200	114,1
Полиэтилен	»	180–200	33,4
цис-Полибутадиен*	Бензол	22–40	54,3
Полистирол*	Хлорбензол	110–130	

* Дегидрирование тетрахлор-о-хиноном.

центров открывает поэтому возможность получения новых видов сополимеров.

Системы на основе соединений лантаноидов для стереоспецифической полимеризации диенов. Впервые в работах китайских исследователей и Тромортонса была показана возможность стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием соединений лантаноидов (Ce, Nd, Pr и т. п.) в сочетании с алюминийорганическими соединениями, взятыми в большом (20–30-кратном) избытке к соли лантаноида [45, 46]. Впоследствии эти результаты получили подтверждение и развитие в ряде других работ [47, 48].

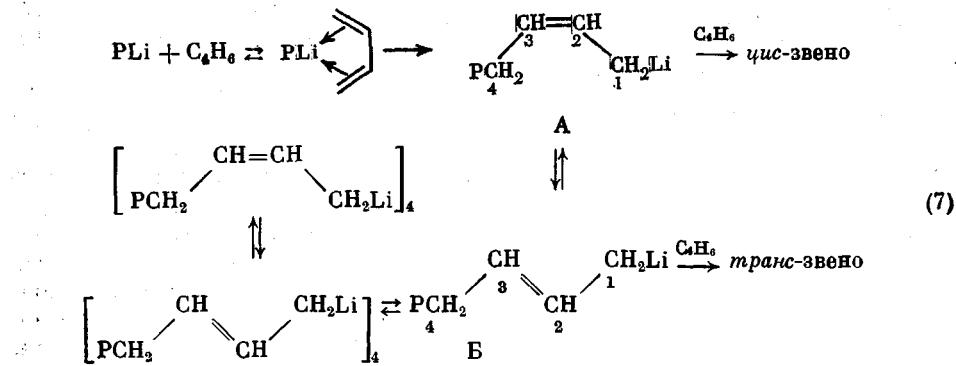
Наиболее перспективными являются соединения неодима и празеодима, обеспечивающие получение более стереорегулярных *цис*-полиизопрена и *цис*-полибутадиена, чем системы на основе галогенидов Ti (IV). Содержание *цис*-звеньев в полимерах находится на уровне 97–98%. Ранее было установлено, что в системах, состоящих из алюминийорганических соединений и галогенидов Ti, Ni или Co, невозможно получить стереорегулярные *цис*-сополимеры в связи с взаимным влиянием мономеров на микроструктуру звеньев. Например, при сополимеризации бутадиена с изопреном или с другими диенами на *цис*-регулирующих системах $R_2Al - TiI_4$ и $R_2AlCl - NiX_2$ происходит обращение *цис*-бутадиеновых звеньев в *транс*-звенья [49, 50]. Количество последних примерно равно количеству входящих в цепь изопреновых звеньев. В случае системы $R_2AlCl - CoX_2$ *цис*-бутадиеновые звенья при сополимеризации превращаются преимущественно в 1,2-звенья [51]. В лантаноидных системах мы впервые встретились со случаем, когда в сополимерах полностью сохраняется *цис*-конфигурация звеньев. Это обстоятельство, а также практически одинаковые значения констант сополимеризации бутадиена и изопрена открывают возможность получения *цис*-сополимеров.

Вторая весьма важная отличительная особенность лантаноидных систем – отсутствие циклических и линейных олигомеров, которые всегда являются спутниками *цис*-полиизопрена и *цис*-полибутадиена на титановых и никелевых циглеровских системах. Образование олигомеров в системах с Ti(IV) и Ni(II) связано с тем, что при восстановлении галогенидов указанных металлов образуется набор центров, различающихся по химической природе, в частности соединения Ti(II) и Ni(O). Лантаноидные системы в этом смысле, по-видимому, аналогичны литийорганическим соединениям. Не исключена возможность, что индивидуальные металлоорганические соединения лантаноидов могут быть использованы как катализаторы, действующие по механизму «живых» цепей.

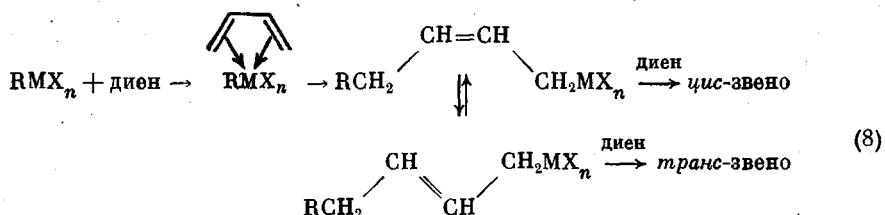
В настоящее время возникла необходимость выяснения природы лантаноидорганического соединения – активного центра этого процесса. Было показано [36], что соединения типа R_3Nd инициируют полимеризацию бутадиена и изопрена с преимущественным образованием *транс*-звеньев. В реакции роста цепи участвуют все три связи C–Nd. Соединения типа R_3Ln , как было показано на примерах таких соединений Nd и Y, весьма нестабильны и разлагаются в момент получения с образованием стабильных карбеновых и карбиновых комплексов в результате реакции α -распада [52, 53]. Предстоит изучить новые пути синтеза металлоорганических соединений лантаноидов, моделирующих структуру активных центров растущей цепи. До сих пор описаны только стабильные циклопентадиенильные производные лантаноидов, которые являются инертными соединениями для полимеризации. Полученные в последнее время в нашей лаборатории данные указывают на то, что активным центром для *цис*-стереорегулирования является металлоорганическое соединение $RNdCl_2$.

Некоторые новые данные о механизме стереорегулирования при координационной полимеризации диенов. Применение индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов открыло прямые экспериментальные подходы к изучению механизма стереорегулирования. Ранее этот вопрос изучали на примере металлоорганических соединений лития в углеводородных средах, где координационный характер процесса выражен наиболее явно. Известно, что скорость полимеризации бутадиена и изопрена при малых концентрациях литийорганического соединения пропорциональна концентрации $[P-Li]^{0,25}$, где P – полимерная цепь. Степень ассоциации RLi , как это было установлено независимыми методами, по разным данным колеблется от трех до четырех. Эти факты однозначно указывают на то, что главная роль в полимеризации принадлежит мономерной форме литийорганического соединения, доля которой в равновесии невелика. Ассоциированные формы значительно менее активны в актах роста цепи и для них характерно образование значительных количеств 1,2-(3,4-) и *транс*-звеньев, которые обычно возникают при поляризации связи C–Li в сольватирующих средах. Поэтому, как показали

многие исследования, структура олигомеров диенов, образующихся при сопоставимых количествах RLi и мономера, сильно отличается от структуры полимеров, получаемых при катализитических количествах катализатора. Однако и в последних случаях формирование только *цис*-звеньев, как показано в табл. 6, наблюдается при предельно малых концентрациях RLi , когда сильно возрастает влияние мономерных форм. Учитывая малую роль ассоциированных форм в актах роста цепи, приходится допускать, что в них первично сформированное *цис*-звено активного центра изомеризуется в *транс*-звено [56]



Мономерная форма литийорганического соединения характеризуется наибольшим количеством вакантных мест, и диен выступает как бидентатный лиганд, координирующийся с ней обеими $C=C$ -связями в цисоидной конформации. Вхождение его в цепь приводит к *цис*-звену (А), а «ухудшение» микроструктуры происходит в основном в ассоциатах. Взаимные переходы *цис*-*транс*-звеньев в мономерных формах А и Б, по-видимому, возможны только в сольватирующих средах в системе аллильного сопряжения, когда связь $C-Li$ сильно поляризована. Квантовохимические расчеты показали, что в последних случаях реакционный центр должен главным образом реализоваться на углеродном атоме 3 [57], что объясняет преимущественное образование 1,2- и 3,4-звеньев. Исследование полимеризации под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов и циглеровских систем на основе Ti и Co показало, что первичный акт присоединения при наличии не менее двух вакантных мест приводит к *цис*-звену, а переход в *транс*-звено связан с изомеризацией концевого звена в активном центре в *транс*-звено (анти-синизомеризация) [56]

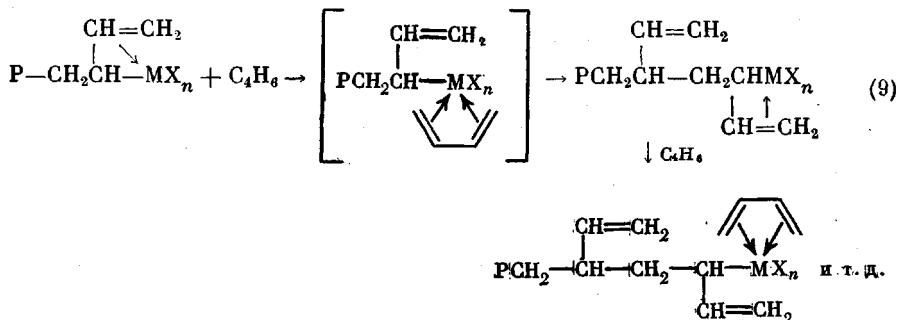


Экспериментальной основой этих представлений могут служить следующие зависимости.

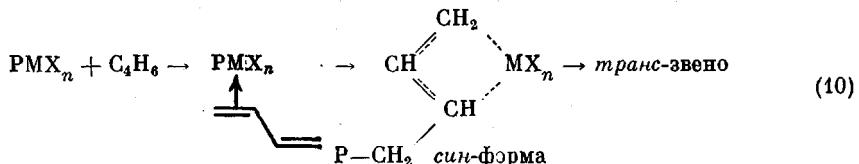
1. На примерах *цис*-регулирующих систем $R_3Al - TiI_4$, $R_2AlCl - CoCl_2$ и никельорганических соединений было показано, что сильное уменьшение концентрации мономера в системе ведет к значительному повышению содержания *транс*-звеньев. Все указанные системы характеризуются первым порядком скорости полимеризации по мономеру и поэтому уменьшение скорости роста цепи приводит к увеличению относительной доли изомеризации [58, 59].

2. На примерах различных металлоорганических соединений Ti^{4+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} было показано, что на одном и том же металле скорость роста

цепи при *цис*-стереорегулировании в 10^2 – 10^3 раз выше, чем в *транс*-стереорегулирующих системах [60]. В отличие от литиевых систем в сольватирующих средах, приводящих к аморфному 1,2-полибутадиену со статистически распределенными синдио- и изоформами, на переходных металлах образуется кристаллический или аморфный полимер с преимущественным синдиотактическим распределением звеньев. Отсюда следует, что получение 1,2-структур на переходных металлах связано с координационным механизмом роста цепи. Для механизма формирования синдиотактических структур была предложена схема [61]

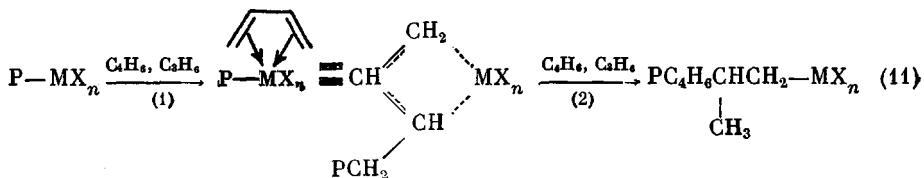


При сополимеризации бутадиена (M_1) со стиролом (M_2) значения r_1 во много раз превышают значения r_2 [62], что также подтверждает координационный механизм роста в данных системах. Как известно, в типичных анионных системах (RLi в сольватирующих средах), когда в основном формируются 1,2- и 3,4-звенья, величина r_2 (стирол) значительно больше, чем r_1 (диены). Выше отмечено, что первичное *цис*-формирование звеньев при стереоспецифической полимеризации диенов связано с бидентатной координацией последних на переходном металле. Однако если на переходном металле имеется только одна вакансия для координации, то диен должен располагаться на металле в наиболее выгодной трансoidной конфигурации и в результате вхождения мономера в цепь должно образовываться первичное *транс*-звено



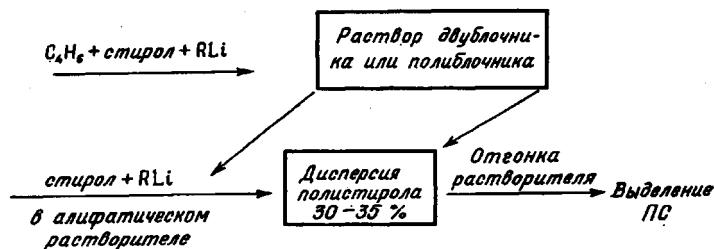
В этом случае изомеризационные процессы в активном центре должны приводить к вторичным *цис*-структурам. Следует отметить отсутствие пока прямых экспериментальных доказательств такого направления реакций. В подавляющем большинстве координационных систем в полимеризации участвует только *транс*-пиперилен, способный к бидентатной координации с металлом, в то время как *цис*-пиперилен, для которого бидентатная координация затруднена, практически неактивен (аналогичным образом в реакцию Дильса с малеиновым ангидридом вступает только *транс*-пиперилен). Образование высокостереорегулярных высокомолекулярных *транс*-полимеров диенов, в том числе пиперилена, на ванадиевых катализитических системах циглеровского типа не имеет пока удовлетворительного объяснения, если только не допускать, что скорость *анти-цин*-изомеризации в этих случаях во много раз выше скорости роста цепи. В заключение следует отметить, что задача повышения стереоспецифичности действия систем под влиянием RLi в углеводородных средах сводится главным образом к исключению роли ассоциатов в системе. Пути решения этой задачи пока еще не найдены, если не учитывать практически трудно используемый вариант полимеризации предельно разбавленными растворами RLi . Образование чередующегося сополимера бутадиена и пропилена под влиянием систем циглеровского типа, содержащих

галогениды ванадия или титана [63], связано с реакцией



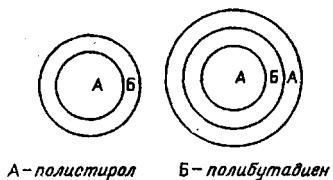
В случае σ -металлоорганического соединения (PMX_n) на атоме металла имеются две вакансии для координации, и бидентатная координация диена оказывается значительно более выгодной, чем пропилен (реакция (1) в схеме (11)). В образующемся π -аллильном активном центре сохраняется одна вакансия, и пропилен в этом случае является более «основным» мономером, чем диен. Закон чередования определяется различиями в «основности» олефина и диена при монодентатной координации. Достаточно хорошее чередование наблюдается только при -30° .

Получение ударопрочного полистирола на основе анионной полимеризации [64]. Ударопрочный ПС до сих пор получали введением в ПС на различных стадиях процесса 8–10% бутадиенового каучука. Последний в ходе процесса структурируется и остается в массе ПС в виде взвешенных частиц размером ~3–5 мкм. Опыт получения и использования ударопрочного ПС, синтезируемого радикальной полимеризацией, указывает на то, что необходимый комплекс физико-механических свойств достигается только в тех случаях, когда каучуковая фаза занимает ~20% объема ПС. Это возможно, если ядро каждой частицы каучука будет содержать значительное количество ПС. Радикальная полимеризация стирола и все применяемые приемы введения каучука в ПС в принципе не могут обеспечить возможность получения материала со строго заданным размером каучуковых частиц и полистирольным включением в них. Новые возможности в этом отношении возникают при анионной полимеризации. Воронежский филиал ВНИИСК им. С. В. Лебедева совместно с Физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова разработали непрерывный процесс получения полистирольной дисперсии и блок-сополимеров стирола с бутадиеном на основе полимеризации в алифатическом растворителе под влиянием RLi. Сущность нового непрерывного способа получения ударопрочного ПС раскрывается схемой технологического процесса, приведенной ниже [64].



В первой и второй линиях, каждая из которых состоит из нескольких последовательно соединенных аппаратов для полимеризации, протекает непрерывный процесс получения соответственно блок-сополимера и ПС, который выпадает в виде дисперсии в алифатическом растворителе. Эта дисперсия стабилизируется непрерывным введением в первый аппарат второй линии небольшого количества блок-сополимера, играющего роль стабилизатора дисперсии. Весь оставшийся блок-сополимер вводится в последний аппарат этой линии. Схема предусматривает возможность структурирования каучуковой фазы. В технологической схеме используется опыт создания крупнотоннажных непрерывных процессов получения стереорегулярных каучуков. Испытания первых опытных партий (~30 т)

ударопрочного ПС, полученного анионной полимеризацией на различных заводах, изготавливающих изделия из него, подтвердили более высокое качество материала сравнительно с ПС, полученным радикальной полимеризацией. Наиболее существенным преимуществом анионного метода полимеризации является возможность создания данных заготовок типов 1 и 2 размером частиц 1–5 мкм.



A – полистирол B – полибутиадиен

Заготовки типа 1 содержат внутреннюю фазу А и химически связанную с ней полибутиадиеновую фазу Б, а заготовки типа 2 содержат еще и внешнюю полистирольную фазу. Такие заготовки образуются в результате реакции по механизму «живых» цепей и больших различий в реакционности мономеров, приводящих к блоковой структуре полимеров. Можно ожидать, что этот метод полимеризации позволит в перспективе существенно уменьшить содержание каучуковой фазы при сохранении необходимых свойств материала. Анионная полимеризация открывает возможность создания крупнотоннажных производств на основе непрерывно действующей технологии. Проведенные технико-экономические расчеты показали перспективность такой технологии.

Некоторые новые подходы к синтезу резин общего назначения [65]. С тех пор, как была установлена структура натурального каучука, химики стремились синтетическими методами копировать ее. Этим и был обусловлен выбор сопряженных диенов в качестве исходных мономеров для получения каучуков. Высокая стереорегулярность структуры НК по содержанию *цис*-изопреновых звеньев и их относительному расположению в цепи определяет способность к появлению кристаллической фазы при деформации резин. Этим и обусловлена высокая прочность ненаполненных резин из натурального каучука и синтетического *цис*-полиизопрена. Ненаполненные резины из *цис*-полибутиадиена становятся столь же высокопрочными только при температуре около -40° , когда в них появляется кристаллическая фаза. Аналогичные явления наблюдаются в строго чередующемся сополимере из *транс*-бутиадиеновых и пропиленовых звеньев, в *транс*-полипентенамере и в других каучуках, в которых строгий порядок построения основной цепи определяется соответственно повторяющимися звеньями, содержащими шесть и пять атомов углерода, в отличие от *цис*- и *транс*-полимеров сопряженных диенов, в которых повторяющееся звено содержит в основной цепи четыре углеродных атома.

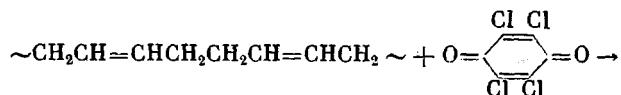
Впервые на примере ненаполненных резин из карбоксилсодержащих каучуков была изучена возможность получения ненаполненных резин, не уступающих по прочности натуральному каучуку [66, 67]. Исходные каучуки (бутиадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-акрилонитрильные), получаемые эмульсионной полимеризацией, содержали в цепи 1,5–2% звеньев метакриловой кислоты. При вулканизации указанных каучуков окислами магния или бария возникали нерастворимые солевые «узлы». При растяжении таких резин рентгенографически наблюдались сильные ориентационные эффекты, обусловленные появлением порядка вследствие межмолекулярного взаимодействия отрезков цепей между узлами. В данном случае солевые «узлы» играют роль кристаллической фазы в стереорегулярных каучуках. По прочности на разрыв и по относительному удлинению ненаполненные резины из нестереорегулярных каучуков, полученных на основе солевых связей, не уступали резинам из натурального каучука и существенно превосходили их по стойкости к разрастанию порозов. В связи с тем, что солевые связи начинали появляться уже в стадии смешения каучука с ингредиентами, карбоксилатные каучуки не могли быть использованы в технике. Однако неожиданные

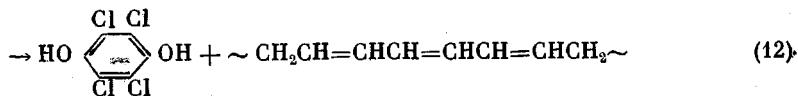
эффекты резкого повышения физико-механических свойств за счет изменения природы вулканизационной сетки в определенной мере послужили поворотным пунктом в развитии представлений о перспективах создания «идеальных» резин в будущем. Как было показано, высокие физико-механические свойства достигаются только в тех случаях, когда создается гетерогенный узел (нерасторимые соли), от которого отходят пучки ориентирующихся участков цепей при растяжении. В резинах из натурального каучука роль подобного узла играют возникающие при растяжении кристаллические участки. Серная вулканизация натурального и других каучуков приводит к статистическому распределению межмолекулярных химических связей, что не обеспечивает необходимый порядок для максимального эффекта ориентации. Статистическое распределение карбоксильных групп в карбоксилатных каучуках и статистический характер их реакций с окислами металлов также приводит к аналогичным результатам. Создавая натуральный каучук, природа не имела в виду использование его в шинах и в резино-технических изделиях. В настоящее время представляется возможным наметить новые подходы для синтеза заготовок, обеспечивающих получение резин с оптимальным комплексом свойств. Роль таких заготовок могут играть полиразветвленные молекулы, содержащие по концам функциональные группы X и Y, способные реагировать между собой в процессе вулканизации. Ниже представлены олигомерные растворенные в массе каучука частицы или нерастворимые включения, с которыми химически связаны ответвления одинаковой длины (им условно приписана молекулярная масса 2500).



В этом случае после взаимодействия концевых групп X и Y (например, гидроксильных и карбоксильных) между узлами возникает цепь с $M \sim 5000$. При растяжении таких резин можно ожидать проявления максимального эффекта ориентации цепей. Если число ветвей в каждой заготовке принять равным 40, то ММ каждой объемной разветвленной молекулы будет составлять $\sim 100\ 000$. В данном случае стереорегулярность построения каждого ответвления может не иметь существенного значения, если обеспечивается достаточно низкая температура стеклования полимера, поскольку должна существовать определенная корреляция между гибкостью цепи (связь с T_c) и механическими потерями при деформации. В настоящее время можно наметить разные подходы к синтезу таких заготовок, используя современные достижения науки в области полимеризации.

Дегидрирование полимеров хинонами [68–70]. Полисопряженные полимеры обычно получают полимеризацией соединений, содержащих тройные связи (ацетиленовых соединений, нитрилов), и поликонденсацией. Этому посвящено очень большое количество исследований. Новым направлением в указанной области является дегидрирование полимеров хлоранилом, приводящее к образованию высокомолекулярных сопряженных полимеров. Для разных полимеров дегидрирование протекает в пределах температур 100–200° с количественным превращением хлоранила в тетрахлоргидрохинон. Дегидрирование 1,4-полибутадиена идет уже при 100–130°, так как в результате первичного акта дегидрирования образуется сопряженный триен





В случае ПС и ПЭ первичные акты, определяющие кинетику реакции, сопровождаются образованием изолированных двойных связей. По мере увеличения количества двойных связей в них скорость реакции дегидрирования увеличивается, что приводит к преимущественному протеканию реакции через стадии блочных сопряженных структур. В табл. 7 представлены данные по значениям энергии активации дегидрирования разных полимеров, найденные на начальных стадиях процесса. Кинетику дегидрирования изучали по выходу тетрахлоргидрохинона. Образующийся из полибутадиена поликацетилен подвергается дальнейшему дегидрированию, по-видимому, с образованием межмолекулярных связей, хотя не исключено образование внутри цепи тройных связей. Так, при дегидрировании полибутадиена избытком хлоранила (~140% от теории) наблюдается почти полное превращение последнего в тетрахлоргидрохинон. Было также показано, что поликацетилен и полифенилацетилен, полученные соответственно полимеризацией ацетилена и фенилацетилена, дегидрируются под влиянием хлоранила. Еще эффективнее протекают реакции под влиянием орто-хинонов. В качестве растворителей применяли бензол и хлорбензол, которые сами не дегидрируются хлоранилом. Следует отметить, что в хлорбензole реакция идет значительно интенсивнее, чем в бензоле. Так, энергия активации дегидрирования полибутадиена хлоранилом понижается с 75 в бензоле до 54 кДж/моль в хлорбензоле, что указывает на какое-то участие хлорбензола в промежуточных стадиях процесса. Реакция, протекающая вначале в гомогенных условиях при взаимодействии хлоранила и полимера в растворе, быстро становится гетерогенной в связи с нерастворимостью дегидрированного полимера. Тетрахлоргидрохинон выпадает из раствора в ходе процесса, а переходящий в раствор хлоранил в дальнейшем реагирует с выпавшим из раствора полимером. Поскольку тетрахлоргидрохинон легко может быть окислен в исходный продукт, представляется возможным создать обратимую окислительно-восстановительную систему. Полученные таким способом дегидрированные полимеры характеризуются свойствами, специфичными для полисопряженных полимеров. Недостаток этого метода состоит в невозможности получения строго линейного полисопряженного полимера, характерного для реакций полимеризации и поликонденсации.

Таким образом, дегидрирование полимеров хинонами может служить способом образования в цепи некоторого количества двойных связей и полисопряженных блочных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Motroni G. Makromolek. Chem., 1963, B. 69, S. 163.
2. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. Makromolek. Chem., 1962, B. 56, S. 224.
3. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. Angew. Chemie, 1964, B. 76, № 18, S. 765.
4. Dall'Asta G., Motroni G. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 6, p. 707.
5. Долгоплоск Б. А., Голенко Т. Г., Маковецкий К. Л., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 4, с. 807.
6. Dolgoplosk B. A., Makovetsky K. L., Golenko T. G., Korshak Yu. V., Tinyakova E. I. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 901.
7. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 4, с. 871.
8. Коньева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 2, с. 374.
9. Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 5, с. 1134.
10. Ostwald E. A., Calderon N. Makromolek. Chem., 1972, B. 154, S. 31.
11. Маковецкий К. Л., Редькина Л. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 1, с. 143.
12. Schrock R. R., Messerle L. W., Wood C. D., Guggenberger L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 12, p. 3793.
13. Dall'Asta G. Rubb. Chem. and Technol., 1974, v. 47, № 3, p. 511.
14. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Маркевич М. А., Нечитайло Н. А., Тетерина М. П., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 24.

15. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 4, с. 268.
16. Кропачева Е. Н., Долгоплоск Б. А., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 6, с. 1388.
17. Кропачева Е. Н., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 878.
18. Тленкопачев М. А., Коньева И. А., Бычкова Н. А., Коршак Ю. В., Тимофеева Г. И., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 889.
19. Коршак Ю. В., Тленкопачев М. А., Долгоплоск Б. А., Аедейкина Е. Г., Кутепов Д. Ф. J. Molec. Catal., 1982, v. 15, № 1–2, p. 207.
20. Пакуро Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 805.
21. Castner K. F., Calderon N. J. Molec. Catal., 1982, v. 15, № 1–2, p. 47.
22. Wengroviks J. H., Sancho J., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 13, p. 3932.
23. Fischer E. O. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 3–4, p. 353.
24. Бабицкий Б. Д., Долгоплоск Б. А., Кормер В. А., Лобач М. И., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 8, с. 1507.
25. Яковлев В. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Яковlevа О. Н. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1645.
26. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К. Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов. М.: Наука, 1968, с. 46.
27. Варданян Л. М., Нго Зуй Кыонг, Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 1, с. 19.
28. Выдрина Т. К., Гузман И. Ш., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Шараев О. К., Яковлева О. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 3, с. 602.
29. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 2, с. 383.
30. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 5, с. 1162; JUPAC, Macro. Florence, 1980, v. 2, p. 75 (Preprints).
31. Орешкин И. А., Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 5, с. 1102.
32. Стефановская Н. Н., Шмонина В. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 862.
33. Тер-Минасян Р. И., Паренаго О. П., Фролов В. М., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 824; Тер-Минасян Р. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1975, 119 с.
34. Орешкин И. А., Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 384.
35. Орешкин И. А., Островская И. Я., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 6, с. 1349.
36. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 2, с. 375.
37. Шмонина В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 2, с. 369.
38. Шмонина В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 647.
39. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Бейлин С. И., Бондаренко Г. Н., Паренаго О. П., Стефановская Н. Н., Фролов В. М., Шараев О. К., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 11, с. 2498.
40. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2441.
41. Dolgoplosk B. A. In: Soviet Scient. Revs. Chem. Rev., v. 2 / Ed. Volpin M. E. Harvard Acad. Publ., 1980, p. 203.
42. Гузман И. Ш., Завадовская Э. Н., Чигир Н. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2793.
43. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 505.
44. Burkhardt R. D., Zutty N. L. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 4, p. 1137.
45. Scientia Sinica, 1974, v. 17, № 5, p. 656.
46. Throckmorton M. C. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1969, B. 22, № 6, S. 293.
47. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Биешев Я. Х., Валирова И. Ф., Муринов Ю. И., Толстиков Г. А., Никитин Ю. Е. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1174.
48. Монаков Ю. Б., Биешев Я. Х., Берг А. А., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 5, с. 1125.
49. Смирнова И. Н., Кроль В. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 3, с. 647; Смирнова И. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1971, 129 с.
50. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 963.
51. Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А., Колечкова М. Ф., Кропачева Е. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 357.
52. Гузман И. Ш., Чигир Н. Н., Шараев О. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 4, с. 860.
53. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Гузман И. Ш., Воллерштейн Е. Л., Чигир Н. Н., Бондаренко Г. Н., Шараев О. К., Яковлев В. А. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, № 3, p. 249.

54. Gerbert W., Hinz J., Sinn M. Makromolek. Chem., 1971, B. 144, S. 97.
55. Шагалов В. П., Кирчевская И. Ю., Самоцветов А. Р., Прокурина Н. П., Травникова Н. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 6, с. 1347.
56. Долгоплоск Б. А. Успехи химии, 1977, т. 46, № 11, с. 2027.
57. Бондаренко Г. Н., Овчинников А. А., Мисуркин И. А., Авакян В. Г., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 905.
58. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Соболева Т. В., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 387.
59. Маковецкий К. Л., Редькина Л. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 6, с. 1380.
60. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Стефановская Н. Н., Гавриленко И. Ф., Соколова В. Л. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 1, с. 119.
61. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2441.
62. Островская И. Я., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 4, с. 892.
63. Furukawa J., Hirai R., Nakaniva M. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 9, p. 671; Furukawa J. Polymer, 1974, v. 15, № 3, p. 162.
64. Глуховской В. С. Пат. 7719155 (Франция), 1977; пат. 1532199 (Англия), 1977; пат. 1090036 (Канада), 1980.
65. Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 1142.
66. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Рейх Б. Н., Журавлева Т. Г., Белоновская Г. П. Каучук и резина, 1957, № 3, с. 11.
67. Долгоплоск Б. А., Рейх Б. Н., Тинякова Е. И., Калаус А. Е., Корюшенко З. А., Сладкевич Е. Г. Каучук и резина, 1957, № 6, с. 1.
68. Стефановская Н. Н., Гавриленко И. Ф., Маркевич И. Н., Шмонина В. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 10, с. 2355.
69. Стефановская Н. Н., Маркевич И. Н., Гавриленко И. Ф., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1, с. 116.
70. Стефановская Н. Н., Гавриленко И. Ф., Маркевич И. Н., Сандомирская Н. Д., Шмонина В. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Europ. Polymer J. Suppl., 1969, v. 5, № 4, p. 479.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
22.XI.1982

PROGRESS IN THE FIELD OF COORDINATION-IONIC POLYMERIZATION

Dolgoplosk B. A.

Summary

The mechanism of chain ring opening process of cycloolefines under the action of carbene complexes and the mechanism of formation of active centres during degradation of organometallic compounds of transitional metals are discussed. The possibility to use the reactions of metathesis for synthesis of new polymeric and oligomeric materials is illustrated. The nature of active centres during polymerization of dienes under the action of particular organometallic compounds of transitional metals (Ni, Cr, Ti, Mo, W, Nd) and the mechanism of stereoregulation are described. The results of studies on development of the new process of preparation of high impact polystyrene by means of anionic polymerization are discussed. The new approaches to the problem of synthesis of «ideal» rubbers of general type and results of studies of dehydration of various polymers by quinones are summarized.