

УДК 541.64:547.313:542.952

АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ. НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 1999 г. К. Л. Маковецкий

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 30.12.98 г.

Принята в печать 15.02.99 г.

Рассмотрены новейшие данные по аддитивной полимеризации моно- и полициклических олефинов и их сополимеризации с линейными α -олефинами под влиянием катализаторов координационного типа на основе комплексов переходных металлов. Особое внимание удалено исследованиям по полимеризации норборнена и его сополимеризации с этиленом. Описаны свойства образующихся при этих полимеров и сополимеров, представляющих интерес в качестве новых материалов для оптической электроники, электротехники, медицинской техники и других областей.

В последние годы проявился значительный интерес к полимерам циклических олефинов, получаемым полимеризацией с раскрытием двойной связи и содержащим циклические структуры в основной цепи. В зарубежной литературе такой тип полимеризации циклоолефинов принято называть аддитивным, чтобы отличать от более характерной для таких мономеров полимеризации с раскрытием цикла по механизму метатезиса. Особое внимание удалено полимерам бициклических олефинов ряда норборнена и их сополимерам с олефинами, главным образом с этиленом. Это обусловлено сочетанием высокой прозрачности, хорошей термической и химической стабильности, высоких механических характеристик и очень низкого водопоглощения, что делает такие материалы очень перспективными для использования в оптической электронной технологии. Имевшиеся к середине 1993 г. в научной и патентной литературе данные по аддитивной полимеризации циклоолефинов были кратко рассмотрены в разделе обзора [1]. С тех пор накопилось много информации, относящейся как к химии этого процесса, так и к свойствам аддитивных полимеров и сополимеров, которую мы хотели бы рассмотреть в данной статье.

Настоящий обзор посвящен аддитивной полимеризации циклоолефинов с катализаторами координационного типа, содержащими соединения переходных металлов; получение олигомеров циклоолефинов под влиянием катионных систем в нем не рассматривали.

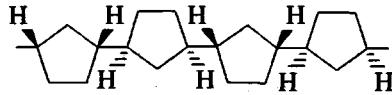
Аддитивная полимеризация циклоолефинов не отличается в принципе от винильной полимеризации ациклических мономеров, но присутствие внутренних связей $-\text{CH}=\text{CH}-$ делает циклоолефины малоактивными в полимеризации под влиянием инициаторов различного типа. Анионные инициаторы вообще не вызывают полимеризацию циклоолефинов, при использовании радикальных инициаторов и катионных катализаторов, как и многих систем координационного типа, образуются обычно только олигомерные продукты. Это может быть обусловлено как стерическими затруднениями на стадии роста цепи, так и склонностью различных центров к реакциям ограничения цепи, что особенно характерно для катионных процессов. Стерические факторы играют значительно меньшую роль при сополимеризации циклоолефинов с α -олефинами (этиленом), что позволяет получать сополимеры высокой ММ. Еще в 1962 г. при использовании ванадиевых координационных катализаторов были синтезированы высокомолекулярные сополимеры циклопентена и циклогептена с этиленом [2]. Позднее был разработан и в крупных масштабах осуществлен на практике процесс тройной сополимеризации этилена и пропилена с небольшими количествами несопряженного циклического диена (дициклопентадиена, этилиденнорборнена) для получения вулканизуемого серой и ее производными сополимера типа СКЭПТ.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛЕФИНОВ

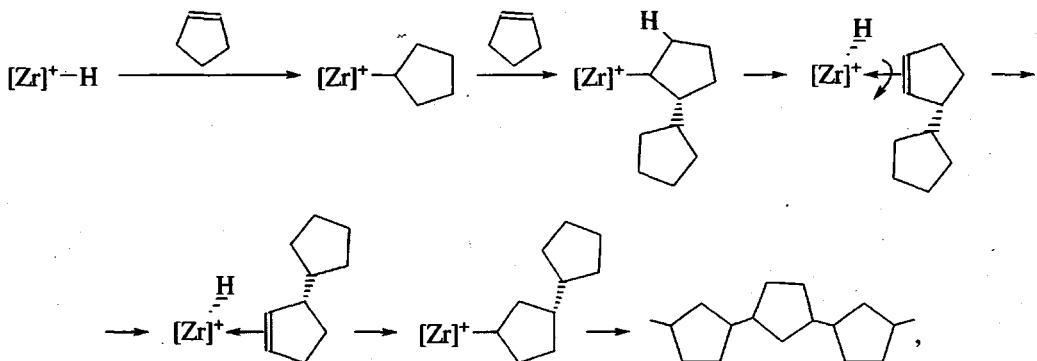
Аддитивная полимеризация моноциклических олефинов с образованием высокомолекулярных насыщенных полимеров была впервые проведена Natta на примере циклобутена [3, 4]. При использовании различных циглеровских систем на основе ванадия были получены два отличающихся по свойствам стереоизомера кристаллического полициклогексана — *эритро*-дизотактической и *эритро*-дисиндиотактической структуры. Полициклогексен со структурой первого типа был синтезирован также в присутствии катализаторов на основе соединений Cr, Ni и Rh [5]. Были получены аддитивные полимеры 3-метилциклогексена, а позднее и полимеры двух бициклических производных циклобутена — бицикло-[4.2.0]-октена-7 и бицикло-[3.2.0]-гептадиена-2,6 [6]. Подробного изучения всех этих полимеров проведено не было. Несколько лет тому назад Kaminsky для получения полициклогексана успешно использовал систему $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ —**МАО** [7] (здесь и ниже Ind — инденил). С хорошими выходами был синтезирован кристаллический полициклогексен с $T_{\text{пл}} = 485^{\circ}\text{C}$ в вакууме (по-видимому, с разложением).

Циклобутен является малодоступным мономером, в связи с чем полимеры его не вызвали особых интересов. По-другому обстояло дело с полимеризацией цикlopентена (ЦП). Многими исследователями за последние 30 лет была в деталях изучена метатезисная полимеризация ЦП с раскрытием цикла, но полимеры ЦП с цикlopентановыми звеньями в цепи, имеющие сравнительно высокие молекулярные массы, впервые получены только в конце 80-х годов Kaminsky с сотр. [7–9].

В присутствии катализатора $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ —**МАО** при 30°C синтезирован не растворимый в органических растворителях кристаллический ПЦП, предположительно изотактической структуры. Авторы полагали, что он образуется в результате 1,2-присоединения молекул ЦП. Активность катализатора в полимеризации ЦП сильно зависела от природы используемого цирконоцена [7]. Так, катализатор на основе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ не проявил активности, тогда как с хиральными цирконоценами $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, и особенно $\text{Et}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2$, полимеризация ЦП протекала с большими выходами полимера. Этот ПЦП по данным широкоугольной рентгеновской дифракции имел $T_{\text{пл}} = 395^{\circ}\text{C}$. Последующие работы показали, что 1,2-структура приписана ПЦП ошибочно и что процесс протекает более сложным образом. При проведении полимеризации ЦП в присутствии водорода с катализатором $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ —**МАО** были получены растворимые в толуоле полимерные продукты, из которых выделены гидрированные тример и тетramer ЦП (по одному стереоизомеру) [10]. Их спектры ЯМР практически не отличались от спектров нерастворимого полимера, что указывает на стереорегулярность ПЦП. Однако сравнение с модельными соединениями показало, что цепь этих олигомеров и, следовательно, ПЦП состоит не из 1,2-, а из 1,3-звеньев:



Для объяснения этого неожиданного результата авторы работы [10] предложили схему механизма полимеризации



где $[\text{Zr}]^+ = \text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}^+$.

постулирующую последовательное внедрение двух молекул ЦП по связи Zr—H или Zr—C, после-

дующее β -элиминирование гидрида Zr, вращение образовавшегося олефина у металлического

центра, присоединение его по связи Zr–H с образованием изомерного бициклопентильного производного Zr, имеющего благоприятную структуру для внедрения новой молекулы ЦП. Сочетание актов внедрения и изомеризации приводит к возникновению 1,3-структурные цепи.

Последующие работы подтвердили, что цепь ПЦП, полученного с катализатором $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ –МАО, состоит из *цис*-1,3-цикlopентановых звеньев [11]. Менее стереорегулярный ПЦП, растворимый в горячем толуоле, с $M \sim 1400$ (оценка по концевым группам с помощью ЯМР ^{13}C) был синтезирован с катализатором $\text{Et}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2$ –МАО. Содержание *цис*-звеньев в этом полимере (61.5%) не зависело от концентраций ЦП и Zr, но несколько возрастало с понижением температуры. При полимеризации в присутствии H_2 выделено два трипера (2.7 : 1) и пять тетрамеров, причем основной тример имел *цис*-1,3-, а другой *транс*-1,3-конформацию. Образование *транс*-звеньев в цепи ПЦП было позднее рассмотрено в работе [12]. Поскольку согласованное *транс*-внедрение не имеет прецедента в химии переходных металлов, авторы полагают, что наиболее вероятный путь образования *транс*-звеньев заключается в прямой интерконверсии олефин-гидридных комплексов через промежуточный σ -CH-комплекс. Экспериментальные данные по сополимеризации ЦП с 3-цикlopентилцикlopентеном-2-*d* и полимеризации ЦП-*d*₈ свидетельствуют в пользу этого механизма.

Металлоценовый катализатор $[(\text{Ind})_2\text{HfMe}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{VOCl}_{18}\text{H}_{37}]$ был успешно использован [13] для получения изотактического *цис*-1,3-ПЦП, охарактеризованного методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C и РСА.

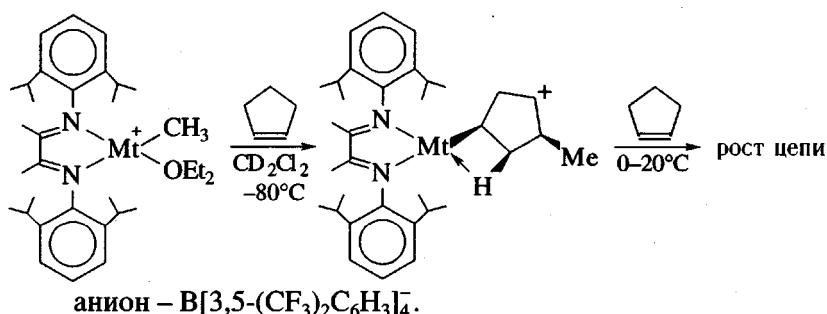
В работах Kaminsky [14, 15] сообщено о микроструктуре ПЦП, синтезированных в присутствии цирконоценов разной симметрии (C_s , C_2 и C_{2v}). Исходя из данных по тактичности полиолефинов, получаемых с катализаторами этих типов, можно было предсказать и тактичность образующихся ПЦП. Во всех случаях звенья ПЦП имели *цис*-1,3-структурну. Катализатор *рац*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ –МАО (симметрия C_2) проявлял высокую стереоселективность

и вызывал образование *эритро*-дизотактического гидротримера и нерастворимого высококристаллического полимера, по-видимому, той же тактичности. Катализаторы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(C_{2v})$ –МАО и $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2(C_s)$ –МАО были мало или вообще нестереоселективны, давая аморфные, растворимые при 100°C в $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, ПЦП с $T_c = 65$ –68°C и оба возможных диастереомера гидротримера (Flu – η^5 -флуоренил).

В патентной заявке фирмы “Idemitsu Kosan Co” [16] описан синтез полимеров ЦП под влиянием катализаторов, получаемых взаимодействием металлоценовых производных Zr и Ti с соединениями, способными давать ионные комплексы, и, возможно, алюминийорганическими соединениями, например CpZrMe_3 с $\text{Et}_3\text{NHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Выходы ПЦП невелики (0.2 кг/г Zr), но могут увеличены в несколько раз добавлением в систему *изо*- Bu_3Al ; ММ полимеров остаются сравнительно низкими (<10⁴).

Иной тип катализатора для полимеризации ЦП был использован Brookhart с сотр. В патентной заявке [7], посвященной главным образом получению сильноразветвленного ПЭ под влиянием α -дииминовых комплексов Ni(II) и Pd(II) в сочетании с МАО, приведены примеры полимеризации ЦП. С умеренным выходом получен *цис*-1,3-ПЦП с $M \sim 10^5$, $T_c = 94$ –107°C и широкой областью плавления 160–285°C, обладающий хорошими механическими свойствами. Такие полимеры могут быть использованы для изготовления нетканых материалов с высокой термостойкостью, хорошей размерной стабильностью и устойчивостью к действию растворителей, а также для производства микроволокон, применяемых в медицине, высокотемпературном фильтровании и для других целей.

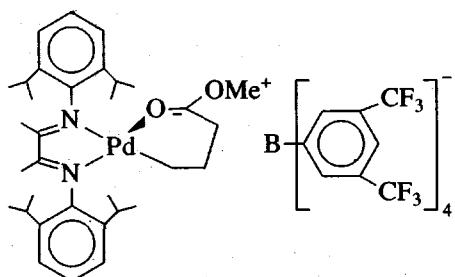
Более подробно о получении и свойствах ПЦП сообщено в работах [18, 19]. По данным ЯМР, α -дииминовые комплексы (Mt = Ni или Pd) общей формулы $(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Mt}^+\text{Me}(\text{OEt}_2)\text{B}[\text{Ar}]^-$ быстро реагируют с ЦП при -80°C, образуя продукты 1,3-внедрения с агостиическими атомами β -H.



Предполагаемые первичные продукты 1,2-внедрения не наблюдаются: вероятно, они быстро пе-

регруппировываются в более стабильные *цис*-1,3-комpleksy. Нагревание продуктов внедрения с

избытком ЦП приводит к росту цепи с образованием олигомеров с концевыми олефиновыми группами, что указывает на протекание реакции передачи цепи. При использовании близкого комплекса Pd



в сравнительно медленной реакции при 25°C образуется высокомолекулярный ПЦП ($M_w = 25.1 \times 10^4$) со звеньями *cis*-1,3-структурой, который при комнатной температуре не растворим в органических растворителях, но при 135°C растворяется в декалине и трихлорбензole. Он показывает в ДСК слабо выраженную T_c при ~100°C и широкую эндоцерму плавления, начинающуюся сразу выше T_c , с конечной точкой 241°C. Следует отметить, что ММ у ПЦП, синтезированного в присутствии Pd диминового катализатора, существенно выше, чем у ПЦП, полученных с цирконоценовыми катализаторами (по ЯМР анализу концевых групп этих полимеров $M_n \leq 2 \times 10^3$). Аналогичные полимеры, хотя и с несколько меньшими ММ ($M_w = (4-8) \times 10^4$ и $M_w/M_n \approx 2.8$), образуются с умеренными скоростями и при использовании α -диминовых комплексов Ni(II) типа $(N^{\bullet}N)NiBr_2$ (у атомов азота находятся объемные ароматические заместители – 2-хлор-6-метил-, 2,4,6-триметил- или 2,6-дихлор-4-метоксифенил). В качестве сокатализатора в основном использовали $AlEt_3/B(C_6F_5)_3$ ($Ni : Al : B = 1 : 3 : 3$), но можно применять также $EtAlCl_2$ (50 экв/Ni) и модифицированный MAO (100 экв/Ni). Полученные ПЦП характеризовались широким участком плавления с конечной точкой в пределах 265–330°C. Авторы связывают

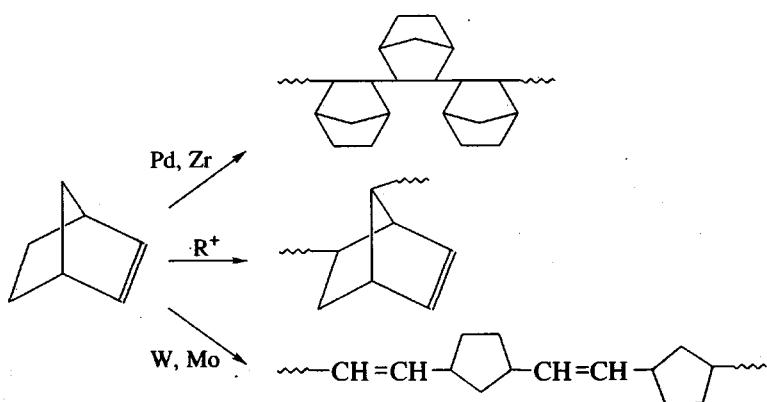
различия полимеров в этом отношении с их разной тактичностью.

При полимеризации ЦП в присутствии H_2 (1–3 атм) с указанными катализаторами получены гидроолигомеры ЦП, структура которых в зависимости от катализатора колеблется от полностью атактической (51.5% *m*-диад) до умеренно изотактической (63–67% *m*-диад). Тактичность, определенная по гидроолигомерам, коррелирует как с температурой конца плавления, так и с теплотой плавления для ПЦП, полученного с тем же самым катализатором. Дифракционная картина ПЦП, синтезированных с диминовыми катализаторами, сильно отличается от наблюдаемой для высокоизотактического ПЦП, полученного Kaminsky с Zr-катализаторами, указывая на иной тип кристалличности.

В работе [20] приведены данные об аддитивной полимеризации 3,3-диалкилциклопропенов ($R^1 = Me, R^2 = Me, Et, C_5H_{11}$) с образованием высокомолекулярных ($M_w > 10^5$) циклоалифатических полиолефинов с трехчленными циклами в цепи. В качестве катализаторов использовали комплексы Pd с некоординирующими анионами (η^3 -аллил-[(-)-спартеин] $PdSbF_6$ и $(\eta^3\text{-аллил})(\text{бис-оксазолин})PdSbF_6$. Поли(диметилцикlopропен) был частично стереорегулярен.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Норборнен (НБ), легко получаемый присоединением этилена к цикlopентадиену по Дильсу–Альдеру, может полимеризоваться по трем направлениям: с раскрытием связи $C=C$ (аддитивная полимеризация), с раскрытием связи $C=C$ и переносом активного центра (наиболее характерно для катионной полимеризации) и с раскрытием цикла, приводящим к образованию ненасыщенного полимера. В последние десятилетия НБ рассматривали как модельный мономер при исследовании различных аспектов метатезисной полимеризации с раскрытием цикла [1]



Аддитивная полимеризация НБ была, по-видимому, впервые проведена в работе [21] с катализатором $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{-TiCl}_4$ ($\text{Al : Ti} < 1$), но полимер не был охарактеризован. Низкомолекулярный полностью насыщенный ПНБ с $T_{\text{пл}} = 115^\circ\text{C}$ был получен с системой *изо*- $\text{Bu}_3\text{Al-TiCl}_4$ ($\text{Al : Ti} = 0.5$) [22]. Олигомерные или сшитые ПНБ были синтезированы и в других работах при использовании катионных или координационных катализаторов (ссылки на ряд таких работ можно найти в работе [23]).

Циркоценовые катализаторы

Не растворимый в органических растворителях, частично кристаллический, аддитивный ПНБ был получен Kaminsky [7, 24] в присутствии хиральных циркоценов ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) и МАО. Система $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ не вызывала полимеризации. Активность НБ в полимеризации оказалась ниже, чем у циклобутена и ЦП. О свойствах ПНБ не сообщалось, но было указано, что он имеет $T_{\text{пл}}$ (с разл.) $\sim 600^\circ\text{C}$ (?!). Позднее, в обзоре фирмы "Hoechst" [25], посвященном сополимерам НБ, отмечено, что аморфный гомополимер НБ, синтезированный с циркоценовыми катализаторами, имел очень высокую T_c ($\sim 390^\circ\text{C}$). Судя по данным, приведенным в патенте [16], при полимеризации НБ в присутствии циркоценов вместо МАО можно использовать производные бора: описано применение системы $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2\text{-Et}_3\text{NHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, однако выходы ПНБ и его ММ невелики.

Палладиевые катализаторы

Применение катализаторов на основе соединений Pd (PdCl_2 , Pd(OAc)_2 и т.д.) для полимеризации НБ имеет довольно длительную историю [23, 26–28], но до начала 90-х годов удавалось получать либо олигомеры НБ, либо нерастворимые, предположительно, сшитые полимеры. В работе [23] было установлено, что насыщенные низкомолекулярные ПНБ, синтезированные с Pd-катализаторами, построены из 2,3-звеньев НБ, в отличие от катионных полимеров, содержащих преимущественно изомеризованные 2,7-звенья. В 1991–1992 гг. была опубликована серия работ Risse с сотр., посвященная аддитивной полимеризации НБ и ряда его производных под влиянием катализаторов общей формулы $[\text{Pd}(\text{RCN})_4](\text{BF}_4)_2$. При полимеризации НБ в среде нитрометана с $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ были получены полностью насыщенные полимеры с M_n до 7×10^4 и $M_w/M_n = 1.3\text{--}1.5$, не растворимые в толуоле, ТГФ, хлороформе или дихлорметане, но растворяющиеся в галогенированных арома-

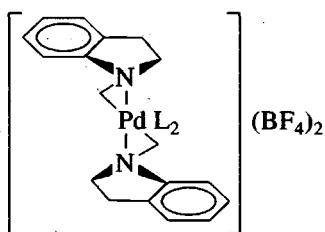
тических растворителях и C_2Cl_4 [29]. Полимеризация при $\sim 20^\circ\text{C}$ протекала с большой скоростью. Из-за ограниченной растворимости в нитрометане высокомолекулярные полимеры выпадали из реакционной среды, и для них было характерно бимодальное ММР. Однако ПНБ, полученные при низких мольных отношениях НБ : Pd, имели мономодальное и очень узкое ММР [30]. При использовании катализатора $[\text{Pd}(\text{EtCN})_4](\text{BF}_4)_2$ в смеси нитрометана и хлорбензола протекала практическая гомогенная полимеризация [29], причем полимеры, полученные при 0°C и конверсии $< 50\%$ (НБ : Pd = 250), характеризовались коэффициентом полидисперсности 1.07. Почти линейная зависимость M_n от конверсии и сохранение связи Pd–С до конца процесса указывают на протекание полимеризации по механизму "живых" цепей. Процесс не имел катионного характера, поскольку добавка воды в систему (до $\text{H}_2\text{O} : \text{Pd} = 1000$) не ингибировала полимеризацию (при высоких отношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{Pd}$ вода действовала как агент передачи цепи [31]). По данным ТГА и ТМА получаемые аморфные ПНБ стабильны до 300°C , а 5%-ная потеря в весе наблюдается при 370°C [31].

В работах [32, 33] отмечено, что аддитивный ПНБ относится к группе полимеров с ограниченным вращением вокруг основной цепи: два соседних атома С фиксированы в своей конформации, и вращение между двумя соседними мономерными звенями строго ограничено. Указано, что по комплексу свойств ПНБ является кандидатом для широкого спектра применений – от различных оптических устройств до тонких пленок и защитных покрытий в оптоэлектронных устройствах. Если с циркоценовыми катализаторами образуется полукристаллический полимер с низкой растворимостью, ограничивающей его ММ, то катализаторы типа $[\text{Pd}(\text{RCN})_4](\text{BF}_4)_2$ дают аморфные ПНБ с узким ММР, растворимые в толуоле, циклогексане или хлороформе, с ММ до 10^6 и выше (даные по их растворимости в обычных растворителях противоречат приведенным Risse [29]). Авторы исследовали влияние различных заместителей в лигандах RCN и обнаружили, что при R = норборнил протекает гомогенная полимеризация НБ в хлорбензоле, растворяющем полимер. В этом случае с повышением температуры и времени полимеризации выходы ПНБ растут, но M_n полимера понижается, а M_w/M_n увеличивается, т.е. возрастает передача цепи. Активность катализатора выше в присутствии этилена [32], хотя его сополимеров с НБ не образуется. Аморфный ПНБ имеет необычно высокие плотность ($d = 1.094 \text{ г}/\text{см}^3$) и показатель преломления ($n_{628} = 1.546$). Интересно отметить, что определение температуры

стеклования ПНБ, выполненное методом измерения термических флуктуаций плотности по абсолютному малоугловому рентгеновскому рассеянию [32], дало величину 220°C, что значительно ниже, чем приводимое другими авторами по данным ДСК значение $T_c \sim 390^\circ\text{C}$.

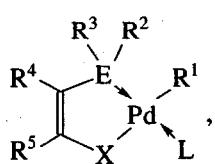
Следует сказать, что в работе [32] приведены данные и об использовании катализаторов других типов при полимеризации НБ: система $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CrX}_2$ -МАО дала нерастворимый кристаллический ПНБ, тогда как CoX_2 -МАО – растворимый аморфный полимер с $M > 10^6$.

Недавно описана [34] аддитивная полимеризация НБ с очень своеобразными Pd-катализаторами, структура которых напоминает *анса*-цирконоцины. Это хелатные соединения формулы $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PdL}_2][\text{BF}_4]_2$, где L – слабо координированные лиганды MeCN или H_2O , а $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – этилен-бис-(индолинил) или этилен-бис-(1,2,3,4-тетрагидрохинолинил).



Они стабильны к действию воздуха и влаги. При проведении полимеризации НБ с этими комплексами в смеси CH_2Cl_2 , $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ и MeNO_2 при 25°C с хорошим выходом получены полностью насыщенные полимеры с $M_w = (6-9) \times 10^4$ и температурой начала разложения 335°C. Аква-комплексы были активнее и давали ПНБ с большей ММ. Попытки провести сополимеризацию НБ с MMA или CO привели к образованию чистого ПНБ (в присутствии MMA отмечено некоторое возрастание конверсии и ММ полимера).

В патенте [35] предложены высокоеффективные гомогенные катализаторы аддитивной полимеризации НБ и его производных, содержащие илидные комплексы Pd общей формулы



где E – P, Sb или As (лучше P); X – O, S или NR; R¹ – H, алкил или арил; R²⁻³ – алкил, арил, алкокси, арокси и другие группы; R⁴⁻⁵ – H, различные чисто углеводородные или функционализированные группы; L – PR₃, пиридин, илид (например, Ph₃P=CH₂). Они используются для полимеризации в комбинации с МАО или с соединениями, образующими некоординирующиеся анионы. При 80°C активность каталитической системы $\text{PdPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCPH}_2)(\text{PPh}_3)$ -МАО ($\text{Al} : \text{Pd} = 1000$) достигает 2700 кг ПНБ/моль Pd · ч.

НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Насыщенные олигомеры или низкомолекулярные полимеры НБ в присутствии π -аллильных соединений Ni с невысоким выходом были получены еще в работах [36, 37]. Синтез высокомолекулярного ПНБ в присутствии Ni катализаторов, по-видимому, впервые описан в заявке 1991 г. фирмы "Idemitsu" [38]. Выход ПНБ с системой $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ -МАО ($\text{Al} : \text{Ni} = 200$, НБ : Ni = 2×10^4) при концентрации НБ 5 моль/л за 4 ч при 50°C достигал 23.6 кг/г Ni. При этом получался полимер с очень высокой ММ ($M_w = 2.2 \times 10^6$, $M_n = 7.05 \times 10^5$), растворимый в толуоле, циклогексане, декалине и других растворителях. Пленка этого полимера толщиной 100 мкм, отлитая из циклогексана, имела прозрачность 93.7%. Исследование вязкоэластичных свойств показало, что модуль накопления и тангенс угла потерь практически постоянны в диапазоне температур 20–360°C, т.е. пленка ПНБ характеризуется превосходной теплостойкостью. Диэлектрическая постоянная и диэлектрические потери также существенно не меняются до 260°C.

В упомянутой ранее заявке фирме "Idemitsu" [16] приведен пример полимеризации НБ с системой $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ -изо- $\text{Bu}_3\text{Al}-\text{Me}_2\text{NHC}_6\text{H}_5^+$ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ при 50°C и мольных отношениях $\text{Al} : \text{Ni} = 200$ и НБ : Ni = 2×10^4 . За 1 ч с выходом 20% был получен ПНБ с $M_w = 1.2 \times 10^6$.

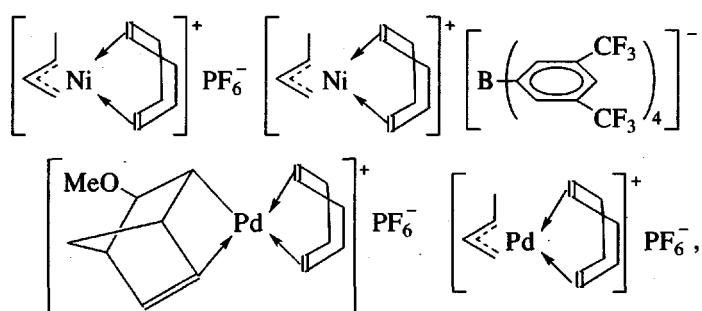
Аддитивный полимер НБ синтезирован с умеренными выходами и при использовании катализатора $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3)_2$ – гексафтор- или гексахлорацетон [39]. О свойствах полученных полимеров не сообщено.

Высокомолекулярный ПНБ синтезирован с хорошими выходами при комнатной температуре под влиянием комплексов $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$ с электроноакцепторами $[\text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2, \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3, \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ [40–42] (в работах [40, 42] приведены ошибочно заниженные выходы ПНБ). Оказалось, что в качестве эффективных катализаторов полимеризации НБ можно использовать и простые карбоксилаты

Ni (нафтенат, трихлорацетат) в сочетании с алюминийорганическими соединениями ($\text{Al} : \text{Ni} = 5-10$), лучше с $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ или EtAlCl_2 . Полученные полимеры растворимы в циклогексане и хлорбензоле, но не растворялись в толуоле, гексане, хлороформе и других растворителях. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C этих ПНБ не содержали сигналов олефиновых протонов. Как и в случае аддитивных полимеров НБ, синтезированных с другими катализаторами, алифатическая часть спектров сложна и не поддается интерпретации. По данным ДСК, полимеры аморфны и до начала термического разложения ($>350^\circ\text{C}$) не показывают переходов, связанных со стеклованием. Они имеют умеренные величины ММ (M_w до 3×10^5 , $M_w/M_n = 2.0-3.5$). Поскольку информацию о структуре указанных полимеров по данным спектров ЯМР получить было невозможно, в работе [43] для ее изучения была использована комбинация теоретических и экспериментальных методов колебательной спектроскопии. Был проведен теоретический анализ форм нормальных колебаний и интенсивностей полос погло-

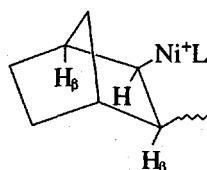
щения для полимерных цепей различного конформационного состава, и теоретические спектры сравнивали с экспериментальными ИК-спектрами ПНБ, синтезированных с описанными выше Ni-катализаторами (а также со спектром ПНБ, полученного с Pd-катализатором Risse). Установлено, что при образовании всех этих полимеров присоединение НБ происходит только по 2,3-типу, причем со всеми Ni-катализаторами в цепи образуются экзо, экзо-диады (в присутствии комплекса Pd – экзо, эндо-диады). Полимеры, получаемые с Ni-содержащими системами, не являются однородными по конформационному составу и состоят из цепей с различным набором экзо, экзо-циклических экзо, экзо-транс-структур, зависящим от природы конкретного катализатора и температуры полимеризации. Термодинамика полимеризации НБ с Ni-катализаторами обсуждена в работе [44], термические и термоокислительные характеристики полученных полимеров приведены в работе [45].

Ряд однокомпонентных катализаторов



представляющих собой катионные комплексы типа $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{A}^-$, где A^- – слабокоординирующие анионы PF_6^- или $\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$, и подобных по структуре комплексов Pd был использован для аддитивной полимеризации НБ в работе [46]. Полученные в присутствии комплексов Ni полимеры имели $T_c = 380-390^\circ\text{C}$ и ММ, которые можно было легко регулировать добавкой небольших количеств линейных олефинов (на Pd-системах влияние олефинов менее выражено). В отсутствие последних ММ могут превышать 2×10^6 , тогда как добавка к НБ 1 мол. % α -олефина, например децена-1, понижает ММ на порядок. Удивительно, что даже полимеры с $M > 10^6$, синтезированные с Ni-комплексами, хорошо растворялись в циклогексане и даже гептане, тогда как синтезированные с аналогичными Pd-катализаторами были не растворимы в углеводородах, хотя и растворя-

лись в горячем *o*-дихлорбензоле. Авторы [46] с использованием метода ЯМР показали, что стадия инициирования полимеризации протекает исключительно через присоединение с экзо-стороной НБ. Обычный тип передачи цепи – через β -Н-эlimинирование в этом случае невозможен: хотя рядом с Ni находятся два β -Н атома НБ, ни один из них не может участвовать в β -эlimинировании – один из-за *anti*- (или *транс*)-расположения к металлу, а другой из-за невозможности нарушить правило Бредта



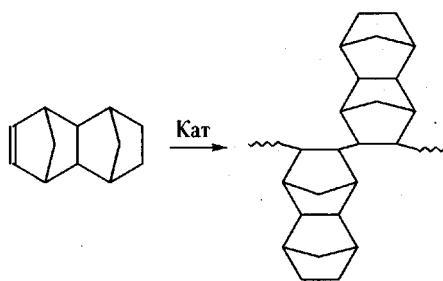
В результате полимеризация протекает как "живущая". Внедрение олефина тут же приводит к передаче цепи. В этой же работе упоминается о сополимеризации НБ с его производными, содержащими длинноцепные алкильные радикалы (5-децил- и 5-гексадецил-НБ). Использование смеси, состоящей из 75% НБ и 25% децилнорборнена, позволяет понизить T_c полимера с 390°C (ПНБ) до 240°C. В этой и более поздней работе [47] кратко сообщается, что указанные катализаторы толерантны по отношению к функциональным группам (карбоксильным, сложноэфирным и другим группам). Это позволяет синтезировать полимеры функционализированных НБ и их сополимеры с НБ. В частности, можно получать новые материалы с превосходной адгезией к металлам, включая золото. Полимеры НБ с группами, лабильными по отношению к кислотам, могут найти применение как фотолитографические материалы (фоторезисты для вакуумного УФ).

Комплекс $[(\eta^3\text{-фенилаллил})\text{NiOCOCF}_3]_2$ вызывает полимеризацию НБ [33], но при конверсиях более 50% полимер сшивается. Установлено, что этот ПНБ содержит до 5% ненасыщенных звеньев НБ, возникающих в результате метатезисной полимеризации. Присутствие двойных связей в цепи, по-видимому, обуславливает его склонность к сшивке при больших конверсиях. Следует отметить, что полимеры НБ, содержащие наряду с насыщенными бициклическими и ненасыщенные звенья, были синтезированы и с катализаторами других типов. В обзоре [1] рассмотрены некоторые такие работы, выполненные до 1994 г. Позднее опубликованы [48] результаты полимеризации НБ с системой $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{TiMe}_2][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. При 0°C образуется полностью насыщенный ПНБ, тогда как при 21–50°C полимерная цепь содержит некоторое количество 1,3-цикlopентениленвинилевых звеньев, формируемых вследствие метатезисной полимеризации. Полимеризация малонапряженных циклоолефинов (ЦП) с этим катализатором не протекает.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА

В литературе имеется ряд публикаций о полимеризации чисто углеводородных и функциональных производных НБ. Kaminsky [49] упоминает о получении с циркоценовыми катализаторами аддитивного нерастворимого высококристаллического полимера тетрациклогодецина (ТЦД) (дильсовского аддукта цикlopентадиена и НБ), содержащего тетрациклические звенья и термостабильного до $T > 400^\circ\text{C}$. Олигомеры ТЦД, синтезированные при

высоких концентрациях катализатора, растворимы в трихлорбензоле (сняты их спектры ЯМР ^{13}C). По ДСК они характеризуются наличием фазового перехода при 250°C и $T_{\text{пл}}$ между 350 и 400°C



Полимеризация эндо- и экзо-изомеров дицикlopентадиена (ДЦПД), бензонорборнадиена и эндо-, экзо-ТЦД проведена Risse с сотр. [50]. В присутствии Pd-комплексов получены низкомолекулярные растворимые полимеры этих циклоолефинов. Обращает внимание различие в реакционной способности у мономеров разной конформации. Так, эндо-ДЦПД полимеризуется плохо, давая за 24 ч с выходом 13% сополимер с $M_n = 700$, тогда как на основе экзо-изомера выход полимера с $M_n = 8.3 \times 10^3$ за 0.5 ч составил 80% (раскрывается только напряженная связь C=C). Отмечено [30], что хотя активность экзо-формы ДЦПД выше, чем у эндо-конформера, скорость его полимеризации меньше, чем у экзо-дигидро-ДЦПД, возможно, из-за присутствия второй связи C=C. Невысокий выход и полимера ТЦД, имеющего преимущественно эндо-, экзо-конформацию.

В работах [40, 41] катализаторы типа $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, активные в полимеризации НБ, были использованы и для получения полимеров некоторых его производных (обоих конформеров ДЦПД, ТЦД, децил- и триметилсилил-НБ, норборнадиена (НБД)). Как и в случае Pd-катализатора, активность и ММ полимеров сильно зависели от конформации мономера. При полимеризации в одинаковых условиях из экзо-ДЦПД за 1.5 ч с выходом 75% был получен полимер с $M_w = 2.5 \times 10^5$, тогда как из эндо-ДЦПД (выход 5% за 72 ч) – олигомерный продукт ($M_w = 2.8 \times 10^3$ и $M_n = 700$). Полимер экзо-ДЦПД был аморфен и стабилен до ~400°C, но в отличие от ПНБ хорошо растворялся в толуоле, бензоле и хлороформе. Термодинамика эндо- и экзо-конформеров ДЦПД, их аддитивной полимеризации и полученных полимеров рассмотрены в работе [51]. Невысокий выход полимеров со сравнительно низкими ММ был достигнут при полимеризации эндо-, экзо-ТЦД и эндо-децил-НБ. В то же время триметилсилил-НБ, состоящий из примерно эквимольной смеси эндо-

и экзо-конформеров, проявил активность, близкую к НБ. Особый случай представляет собой аддитивная полимеризация НБД. Казалось бы, из-за наличия двух связей C=C он должен быть активнее НБ (можно было ожидать даже образования сильно сшитого полимера), но на самом деле он дал низкий выход низкомолекулярного растворимого полимера. Даже небольшие количества НБД ингибируют полимеризацию НБ, вероятно, за счет образования хелатных комплексов с Ni. Интересно отметить, что с катализатором $Pd(EtCN)_4(BF_4)_2$ из того же НБД были получены полимеры с умеренной ММ, которые в процессе нагревания при $240^{\circ}C$ претерпевали ретродиеновую перегруппировку с образованием полиацетилена [52]. Растворимые аддитивные полимеры НБД с $M \sim 1.1 \times 10^4$ с хорошим выходом синтезированы и в работе [53] в присутствии катализатора $MoCl_5-EtAlCl_2$. Эти аморфные полимеры содержали звенья как норборниленовой, так и нортицикленовой структуры в соотношении 1 : 6.

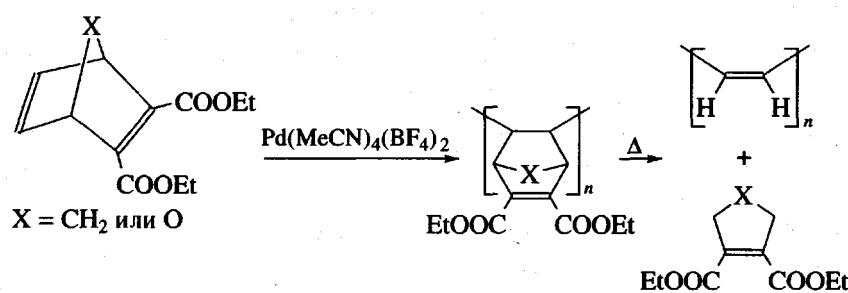
Малорастворимые полимеры циклогексенил-НБ, полученные полимеризацией в толуоле с катализатором $Et(Ind)_2ZrCl_2-MAO$ при $70^{\circ}C$ [54], были в отличие от ПНБ аморфны ($T_c = 107^{\circ}C$) и имели температуру 5%-ной потери массы $420^{\circ}C$.

В последние годы опубликовано несколько сообщений об аддитивной полимеризации ряда бициклоолефинов, содержащих функциональные заместители. Так, с использованием катализатора $Pd(MeCN)_4(BF_4)_2$ в среде $C_6H_5NO_2$ при $25^{\circ}C$ проведена полимеризация [55] нескольких 5-(ацилоксисметил)норборненов (ацильные группы с радикалами CH_3 , $n-C_4H_9$, $n-C_7H_{15}$, $n-C_9H_{19}$, $n-C_{11}H_{23}$, C_6H_5 , $n-C_6H_4Cl$ и $m-C_6H_4NO_2$). Введение функциональной группы в структуру НБ приводило к резкому замедлению полимеризации. Одновременно бы-

ло показано, что активность мономеров решающим образом зависит от их конформации: при использовании мономеров, синтезированных по реакции Дильтса–Альдера и содержащих до 80% эндо-формы, выход полимеров был умеренным (до 30%). Фактически в полимеризации участвовали только экзо-конформеры. В то же время полимеризация специально синтезированных экзо-мономеров привела к получению полимеров с выходом до 85%. При этом наблюдалась почти линейная зависимость M_n полимеров от мольного отношения мономер : Pd . Температура стеклования полученных полимеров (ДСК) определялась природой радикала ацильной группы и лежала в пределах от $-40^{\circ}C$ для нонильного производного до $+268^{\circ}C$ для метильного. Начало термического разложения для большинства полимеров отмечалось при $330-350^{\circ}C$.

В более поздней работе той же исследовательской группы [56] изучена аддитивная полимеризация 5-норборненилметилдеканоата под влиянием катализаторов (η^3 -аллил) $PdBF_4$ и (η^3 -аллил) $PdSbF_6$. Эти комплексы в отличие от использованного ранее $Pd(MeCN)_4 \cdot (BF_4)_2$ проявляют большую активность и способны полимеризовать и эндо-форму мономера (из мономера с 80% эндо-формы получен полимер с количественным выходом).

Водно-эмulsionной полимеризацией под влиянием хлорида или ацетата Pd Novak и Safir [57] получили полимеры двух бициклических диенов: 5,6-дикарбэтокси-НБД и 5,6-дикарбэтокси-7-окса-НБД. Полимер 7-окса-НБД с $M = 2.8 \times 10^4$ и индексом полидисперсности 1.8 при нагревании до $100^{\circ}C$ выделял фуран-3,4-дикарбоксилат и превращался в полиацетилен (подобное ретродиеновое превращение, хотя и не столь полное, полимер производного НБД претерпевал лишь при $165^{\circ}C$)



В последующих работах этих авторов [58–60] для полимеризации указанных производных НБД, а также НБД и НБ использованы в качестве катали-

заторов своеобразные комплексы Pd , содержащие ацидолиганд и σ,π -норборненильную группу. НБД и 5,6-дикарбэтокси-НБД проявили сравнительно

невысокую активность. В то же время “живая” аддитивная полимеризация НБ и 5,6-дикарбэтокси-7-окса-НБД с количественным выходом полимеров была проведена [58] в присутствии димерных комплексов Pd-ди- μ -хлоро-бис-(экзо-6-метокси-2-норборнен-эндо-5 σ ,2 π)дипалладия, аналогичных бромо- и ацетатных комплексов и хлоридного комплекса с 6-фенильной группой. Активность комплексов и “живущий” характер полимеризации зависели от природы анионного лиганда и растворителя (обычно использовали влажный ТГФ или тетраметилмочевину). В некоторых случаях наблюдалиdezактивацию и образование двух разных активных центров, что приводило к бимодальному ММР полимеров. Отмечено, что связь Pd-C сохраняется не только до полной конверсии мономеров, но и в выделенных полимерах. Это позволило синтезировать двублочные сополимеры ПНБ – поли(5,6-дикарбэтокси-7-окса-НБД), прогревание которых при 115°C привело к образованию блок-сополимеров полиацетилен-ПНБ [59]. Некоторые из использованных Pd-комплексов при добавке эквимольных количеств пиридина или PPh₃ способны вызывать “живую” чередующуюся сополимеризацию 5,6-дикарбэтокси-НБД и 5,6-дикарбэтокси-7-окса-НБД с CO [60]. При прогревании сополимеров образуются чередующиеся сополимеры ацетиlena с CO.

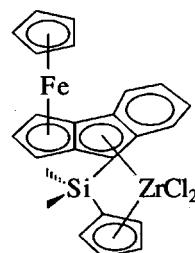
В работе [61] полимеризацией НБ с флуоресцеильным заместителем в положении 5 под влиянием хлорида или ацетата Pd в хлорбензоле при 70°C получены с хорошим выходом полимеры с $[\eta] = 0.22\text{--}0.28 \text{ дL/g}$ (хлороформ, 25°C).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ С ЛИНЕЙНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

Сополимеризация с моноциклическими олефинами

Сополимеры этилена с моноциклическими олефинами (ЦП, циклогептеном) были получены еще в 1962 г. [2] в присутствии циглеровских катализаторов на основе соединений ванадия. Некоторую информацию о ранних исследованиях в этой области можно найти в работе [62]. Спустя четверть века сополимеры этилена с ЦП были синтезированы Kaminsky при использовании цирконоценовых катализаторов [7, 9, 14, 63]. В работе [9] показано, что катализатор на основе хирального цирконоцена вызывает сополимеризацию этилена с ЦП с образованием сополимера ($M_n = 10^5$ и $M_w/M_n = 3.5$ и $T_{pl} = 106^\circ\text{C}$), содержащего 4 мол. % ЦП. Позднее был отмечен интересный факт: если при гомополимеризации ЦП наблюдается 1,3-внедрение мономера, то в сополимерах звенья

ЦП имеют 1,2-строение [14, 63]. Это означает, что этилен компенсирует стерические затруднения у α -С-атома растущей цепи до и после внедрения ЦП. Правда, при использовании специфического металлоценового комплекса



образуются аморфные сополимеры этилена с ЦП, в которых часть циклических звеньев имела 1,2-, а часть – *cis*-1,3-структуру [64]. Количество последних возрастало с увеличением общего содержания ЦП в сополимере.

В работе [63] приведены данные по константам сополимеризации этилена (r_1) с ЦП (r_2) при 25–30°C в присутствии катализаторов $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. В первом случае $r_1 = 2.2$ и $r_2 < 1$; ($r_1 \times r_2 \sim 1$); во втором – $r_1 = 2.6$ и $r_2 < 1$ ($r_1 \times r_2 \sim 1$), т.е. распределение звеньев сомономеров в обоих случаях имеет статистический характер. Удивительно, что значения r_1 были существенно ниже, чем при сополимеризации этилена с пропиленом.

Для синтеза сополимеров ЦП и этилена можно также использовать α -дииминовые комплексы Ni и Pd [17].

Описано получение [65] сополимеров пропилена и ЦП с изоспецифическим для пропилена катализатором $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. С увеличением содержания ЦП в сополимерах понижается их кристалличность и температуры плавления; сополимеры с $\geq 12\%$ ЦП аморфны, значения M_w лежат в пределах $(2\text{--}14) \times 10^3$, понижаясь с увеличением доли ЦП в цепи. Активность катализатора сильно зависит от состава мономерной смеси, уменьшаясь при переходе от чистого пропилена к чистому ЦП в 67 раз. Максимально удалось ввести в цепь сополимера 30.5% звеньев ЦП; такой сополимер имел $T_c = 19^\circ\text{C}$. Рассчитаны значения $r_1 = 40$ и $r_2 = 0.001$. Kaminsky [7] были также синтезированы в присутствии катализатора $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ сополимеры ЦП с аллилтриметилсиланом, содержащие 3–30% последнего. Выход сополимера резко понижался при увеличении содержания силана в мономерной смеси. Сополимеры обладали умеренной оптической активностью.

Сополимеризация с би- и полициклическими олефинами

Более серьезное внимание привлекла сополимеризация ациклических олефинов с бициклическими олефинами, и особенно с диенами (см., например, работу [62]). Многочисленные ранние исследования по тройной сополимеризации этилена и пропилена с бициклическими диенами привели к созданию крупномасштабного промышленного производства синтетического каучука СКЭПГ. Этот каучук способен к серной вулканизации благодаря некоторой ненасыщенности (1–2%), создаваемой небольшим количеством звеньев бициклических диенов (ДЦПД, этилиден-НБ).

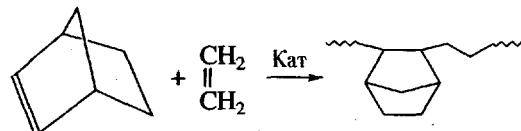
Хотя в большинстве ранних работ ставилась задача ввести в сополимер небольшое количество бициклических диенов, в некоторых из них сополимеризация проводилась с большим диапазоном отношений сомономеров. Так, в работе [66] изучена сополимеризация этилена с ДЦПД и этилиден-НБ в присутствии системы $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Введение в ПЭ 10–20% циклодиена приводило к полной аморфизации получаемого сополимера. Авторы отмечали тенденцию к чередованию звеньев сомономеров в этом процессе.

Интерес к синтезу сополимеров этилена и напряженных бициклических олефинов вновь проявился в конце 80-х–начале 90-х годов и был обусловлен ценным комплексом свойств таких материалов, делающим перспективным их практическое использование. Для их получения почти одновременно начали применять катализаторы двух типов: металлоценовые каталитические системы и системы Циглера–Натта на основе соединений ванадия. Что касается Ni-систем, хорошо проявивших себя при аддитивной полимеризации НБ, то до настоящего времени сообщений о получении сополимеров НБ с этиленом или α -олефинами в печати не появлялось¹. Возможно, причиной этого является большая склонность Ni-катализаторов к передаче цепи за счет реакции β -Н элиминирования [46, 67]. При попытке использовать катализаторы на основе π -аллильных комплексов Ni в сополимеризации НБ с этиленом были получены только олигомеры НБ с концевыми винильными группами [67]. Сополимеризация НБ с бутадиеном или изопреном в присутствии тех же катализаторов позволила получить сополимеры, но с низкой ММ, что, вероятно, также обусловлено реакцией передачи цепи. Однако в работе [68] приведены данные о синтезе сравнительно высокомолекулярного сополимера НБ со стиролом в присутствии катализатора $\text{Ni}(\text{AcAc})_2\text{--MAO}$ при

50°C. Из эквимольной смеси мономеров получен сополимер с 87% звеньев НБ, имеющий $M_w = 38.3 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2$, $T_c = 305^\circ\text{C}$ и температуру 5%-ной потери массы 406°C. Выход сополимеров, их ММ и T_c понижались с увеличением содержания стирола. В то же время катализатор $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ дал только низкомолекулярные, обогащенные стиролом сополимеры с низкими температурами стеклования (из эквимольной смеси мономеров получен сополимер с 98.5% стирола, $M_w \approx 2.0 \times 10^3$ и $T_c = 96^\circ\text{C}$).

Цирконоценовые катализаторы

Kaminsky [7, 49] изучил сополимеризацию этилена с НБ под влиянием различных цирконоценовых катализаторов:



Активность и степень вхождения НБ в сополимер оказались существенно выше при использовании хиральных цирконоценов типа $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, но сополимеризация (в отличие от гомополимеризации НБ) протекала и в присутствии ахиральной системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Полученные сополимеры характеризовались статистическим распределением звеньев. Сравнение их с моделями показало, что внедрение НБ приводит к звеньям *цис*-экзо-структуры. Температуры стеклования сополимеров возрастили от 0 до 160°C с увеличением содержания звеньев НБ от 5 до 75% НБ [49]. Были также синтезированы сополимеры НБ с пропиленом, в которых отсутствовали циклоолефиновые блоки, а стереохимия пропиленовых блоков определялась природой использованного катализатора. Аморфные сополимеры этилена с ТЦД с содержанием звеньев последнего до 12 мол. % и с высокими температурами стеклования получены при низком давлении этилена в присутствии катализатора $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Обширные исследования по синтезу сополимеров этилена и НБ с цирконоценовыми катализаторами были проведены фирмой “Hoehst AG”. В статье сотрудников фирмы [25], посвященной в основном свойствам сополимеров, содержится краткая информация об их синтезе. Отмечено, что подбором условий проведения процесса (температуры и концентраций компонентов) с этими катализаторами удается достичь очень высокой активности (до 100 тонн сополимера/моль Zr в ч). Типичные условия: $T = 20\text{--}100^\circ\text{C}$ и давление до 50 атм, разбавитель – толуол, циклогексан и другие

¹ Недавно сообщено [98] об использовании хелатных комплексов никеля для получения сополимеров этилена с НБ и некоторыми его производными.

углеводороды. ММ сополимеров легко регулировать введением Н₂. Размер жестких звеньев циклоолефина определяет значение температуры стеклования сополимера: при одном и том же составе сополимеры с ТЦД имеют T_c на ~50°C выше, чем сополимеры с НБ. Подбором состава сополимера можно получить любую температуру стеклования в пределах 100–250°C. Хотя структуры использованных в работе [25] цирконоценов не приведены, отмечено, что их природа определяет не только условия процесса и состав сополимера, но и конформацию звеньев циклоолефинов и их распределение в цепи. Так, спектры ЯМР ¹³C двух сополимеров с 52 мол. % НБ и $T_c = 150^\circ\text{C}$, полученных с разными цирконоценами, заметно отличаются в области норборнановых атомов С. Можно получать как полностью аморфные сополимеры со статистическим распределением звеньев, так и частично кристаллические чередующиеся сополимеры этилена и НБ с $T_c \sim 130^\circ\text{C}$ и эндотермой плавления при 295°C (ДСК). Последние характеризуются плохой растворимостью. В определенных условиях, поддерживая относительно низкую активность, можно проводить "квазиживую" сополимеризацию. Сополимеры, полученные в первые 10 мин процесса, имели узкое ММР ($M_w/M_n \approx 1.1$); близкое к нормальному распределение (~2.0) сополимеры приобретали только через несколько часов полимеризации.

В последующие годы связь между структурой цирконоцена и активностью катализатора, а также характером образующихся сополимеров была раскрыта в ряде публикаций. Kaminsky [62, 68] в одинаковых условиях (30°C, этилен 2 атм, концентрации НБ 0.05 и Zr 5×10^{-6} моль/л; мольное отношение МАО : Zr = 200) проведена сополимеризация этилена с НБ под влиянием семи различных катализаторов на основе *анса*-комплексов Zr, содержащих цикlopентадиенильные, инденильные, тетрагидроинденильные и флуоренильные лиганды, и Cp₂ZrCl₂. Наибольшая активность была обнаружена у комплекса Et(Ind)₂ZrCl₂, наименьшая – у его тетрагидроинденильного аналога. В то же время наибольшая степень вхождения НБ в сополимер (33.3%) была отмечена при использовании [Ph₂C(Ind)(Cp)]ZrCl₂, а наименьшая (21.4%) – с Cp₂ZrCl₂. Распределение звеньев в сополимерах в зависимости от природы катализатора варьирует от статистического ($r_1 \times r_2 \sim 1$) до чередующегося ($r_1 \times r_2 = 0$). Сополимер со строгим чередованием звеньев был получен при низкой концентрации этилена и высокой концентрации НБ с катализатором [Me₂C(*triet*-BuCp)(Flu)]ZrCl₂–МАО. Чередующиеся сополимеры частично кристалличны и

имеют $T_{\text{пп}}$ до 320°C. В работах [63, 69] упоминается также о синтезе сополимеров этилена с ТЦД (вхождение звеньев ТЦД существенно меньше, чем НБ).

Константы сополимеризации этилена с НБ при 25°C в присутствии катализатора Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/МАО ($r_1 = 4.3$ и $r_2 = 0.7$) определены в работе [70]. Отмечено, что величина r_1 относительно низка, а r_2 относительно велика, при том, что скорость гомополимеризации этилена в 10⁵–10⁶ раз больше, чем скорость гомополимеризации НБ.

Влияние условий проведения сополимеризации НБ с этиленом под влиянием системы Et[Ind]₂ZrCl₂/МАО на свойства образующихся сополимеров рассмотрено в работе [71]. Реакцию проводили в толуоле при 10–70°C, давлении этилена 2.4 и 6 атм и концентрации НБ 70 мол. %. Получали сополимеры, содержащие до 32 мол. % НБ, ММ которых возрастали с ростом давления и понижались с повышением температуры. Содержание НБ с ростом температуры уменьшалось; наибольшее вхождение НБ в цепь и соответственно более высокие температуры стеклования сополимера (85–90°C) были достигнуты в случае проведения процесса при 30–50°C и давлении 4 атм. При этом активность составляла 1000 кг сополимера/моль Zr · ч · атм.

Микроструктура сополимеров НБ с этиленом (Э), полученных с указанным катализатором и содержащих 6, 45 и 66% НБ, изучена теми же авторами [72] методами ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. Установлено, что все звенья НБ входят в цепь в экзо-конфигурации. Если в сополимере с 6% НБ все его звенья изолированные, то сополимер с 45% НБ содержит также чередующиеся звенья НБ–Э и некоторое количество диад НБ–НБ. При еще большем содержании НБ в спектре сополимера наблюдаются и триады НБ–НБ–НБ.

Катализатор Et[Ind]₂ZrCl₂/МАО был использован также для получения сополимеров 5-фенил-НБ (**ФНБ**) с этиленом и тройных сополимеров НБ–ФНБ–Э [73]. Авторов интересовал вопрос, можно ли, вводя в сополимер звенья замещенного НБ, понизить жесткость сополимеров с этиленом при температурах ниже их T_c . В качестве меры жесткости в стеклообразном состоянии выбрано значение динамического модуля накопления E при -25°C. Для всех сополимеров определяли значения E , динамического модуля потерь и тангенса угла механических потерь. Исходный ФНБ состоял из 73% эндо- и 27% экзо-конформеров; экзо-форма легче входит в полимерную цепь. Наиболее интересный вывод из результатов этой работы заключается в том, что

введение небольших количеств ФНБ в сополимер НБ с этиленом приводит к повышению тангенса угла механических потерь и существенному увеличению ударопрочности материала по Шарпи.

Серия статей по изучению сополимеризации этилена с НБ с катализаторами металлоценового и полусандвичевого типа опубликована недавно Fink и Ruchatz [74–77]. В первой из них [74] приведены результаты кинетического изучения сополимеризации с системой $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Процесс проводили при 60–90°C и давлении этилена 4–60 атм в концентрированном растворе НБ в толуоле. Определены порядки реакции (1 по этилену и Zr и 0.5 по НБ и МАО) и константы скорости и проведено их сравнение с соответствующими величинами при гомополимеризации обоих мономеров. Скорость расхода этилена линейно снижается с увеличением концентрации НБ и при давлениях этилена до 26 атм она линейно возрастает с повышением концентрации этилена, а при больших давлениях (для данного катализатора) не меняется. С ростом начальной концентрации НБ скорость его расходования проходит через максимум. Скорость исчерпания этилена при сополимеризации ниже, чем при его гомополимеризации, тогда как скорость расходования НБ в сополимеризации превышает скорость его гомополимеризации. По-видимому, акт внедрения НБ протекает быстрее, если перед этим прошло внедрение одной или нескольких молекул этилена. В случае гомополимеризации НБ внедрение стерически затруднено растущей цепью ПНБ. Определены константы сополимеризации этилена с НБ для данного катализатора: $r_1 = 0.9$ и $r_2 = 0.05$, указывающие на склонность к чередованию звеньев.

Во второй статье этой серии [75] описано применение в статистической или чередующейся сополимеризации этилена с НБ различных катализаторов, как *анса*-циркоценового типа, так и полусандвичевых (катализаторов с вынужденной геометрией), например $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Me}_4\text{CpN-}t\text{Pr}-\text{Bu}]\text{TiCl}_2$. Для большинства из них определены константы сополимеризации r_1 и r_2 ; для случая чередующейся сополимеризации найдены также значения r_{11} и r_{21} [76]. Величины r_{21} для разных катализаторов существенно различаются, отражая их способность вызывать чередование звеньев. Наименее стерически затрудненные металлоцены обычно позволяют синтезировать сополимеры с наибольшим содержанием НБ. Исключением являются полу-сандвичевые катализаторы, дающие сополимеры с очень небольшой долей звеньев НБ. Природа лигандов катализатора оказывает серьезное влияние на ММ сополимеров [77]: уменьшение стерических

затруднений у центрального атома металла приводит к понижению ММ сополимеров. Наиболее высокие ММ (3×10^5 – 2×10^6) получены с катализаторами типа $\text{Me}_2\text{C}[(3-\text{R-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ [R-Me , *изо-Pr*, *tPr-*Et**-Bu]. Для всех катализаторов, кроме $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Me}_4\text{CpN-}t\text{Pr}-\text{Bu}]\text{TiCl}_2$, отмечен рост ММ с увеличением концентрации НБ. Полагают [77], что основной реакцией ограничения цепи при сополимеризации является не β -Н элиминирование, а винильная активация связи С–Н этилена.

Аморфные сополимеры этилена и НБ, содержащие до 25 мол. % НБ, можно получать в присутствии циркоценовых комплексов и при замене МАО на боратные производные [16]. Такие катализаторы проявляют очень высокую активность. Так, при сополимеризации с катализатором Cp_2ZrCl_2 – *тетракис*-(пентафторфенил)борат феррициния – (*изо*-Bu₃)Al (1 : 2 : 300) при 90°C и давлении этилена 7 атм в течение 110 мин активность достигала 428 кг сополимера/г Zr. Вместо циркоценов можно эффективно использовать $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$, $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и ZrCl_4 . Полученные сополимеры обладали прозрачностью 93–95% и низкими температурами стеклования (сополимер с 23.7% НБ имел $T_c = 42^\circ\text{C}$).

Сополимеризация этилена с ТЦД в толуоле при 0–65°C и 4.5 атм этилена в присутствии $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ посвящена работа [78]. Процесс обрывали через 30 мин, чтобы конверсия ТЦД не превышала 10%. Сополимеры содержали около 30 мол. % ТЦД и имели $T_c = 127$ – 148°C и $M_w = (216$ – $479) \times 10^3$ при $M_w/M_n = 1.53$ – 1.89 . Было сделано полное отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹³C сополимеров и показан экзо-характер присоединения звеньев ТЦД. В диапазоне содержания ТЦД в сополимерах 18–34% наблюдается линейная зависимость температур стеклования сополимера от его состава. Интересно отметить, что T_c сильно зависит от изомерного состава ТЦД: при одном и том же составе сополимера (12–13 мол. % ТЦД) T_c возрастает на $\sim 25^\circ\text{C}$ при увеличении соотношения экзо, экзо-к эндо-, экзо-изомеру с 5 : 95 до 20 : 80. Дальнейшего роста T_c при переходе к эквимольной смеси изомеров ТЦД, однако, не наблюдается.

Кроме ТЦД, в сополимеризации с этиленом использованы и некоторые другие производные НБ. В работе [79] сообщено о сополимеризации этилена с винилнорборненом в присутствии циркоценовых катализаторов. Этот мономер входит в цепь исключительно за счет раскрытия норборненовой связи C=C; сополимер с незатронутыми винильными группами может быть промодифицирован

алкилборанами с получением гидроксилсодержащего полимера.

В работе [80] описана сополимеризация этилена с этилиден-НБ под влиянием катализаторов $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и Cp_2ZrCl_2 в сочетании с МАО в толуоле при 30°C . Сополимер с 2.25% звеньев этилиден-НБ, выход которого с тем же катализатором на 30% выше, чем ПЭ, имел $T_{\text{пп}} = 112^\circ\text{C}$ (у ПЭ 132°C). В ПМР-спектре сополимера наблюдались пики олефиновых протонов. Сополимер также подвергали гидроборированию, окисляли и прививали капролактам.

Ванадиевые катализаторы

Наряду с цирконоценовыми катализаторами для сополимеризации этилена с НБ и его производными нашли применение катализаторы циглеровского типа на основе соединений ванадия. Так, в патенте фирмы "BF Goodrich" [81] приведены данные о синтезе аморфных чередующихся сополимеров этилена с НБ с $T_c = 120\text{--}129^\circ\text{C}$ и с метил-ТЦД с $T_c = 200\text{--}216^\circ\text{C}$, обладающих хорошими оптическими свойствами. Сополимеризацию проводили при 0°C с системой $\text{VOCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. В заявке фирмы ICI [82] для сополимеризации этилена с бензо-НБ и аддуктом цикlopентадиена с аценафтиленом был использован катализатор $\text{V}(\text{AcAc})_3\text{--Et}_2\text{AlCl}$. Сополимер этилена с 33% указанного аддукта имел $T_c = 161^\circ\text{C}$.

Широкие исследования по применению ванадиевых катализаторов для синтеза сополимеров этилена с НБ и рядом полициклических олефинов отражены во многих патентах, поданных на рубеже 90-х годов японскими фирмами "Mitsui" и "Showa Denko" [83–91]. Ссылки на ранние патентные публикации приведены в обзоре [92]. В основном сополимеризацию проводили при $0\text{--}20^\circ\text{C}$ в среде углеводородов (циклогексан) в присутствии системы $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Она давала возможность получать сополимеры этилена с НБ, а также с ТЦД и полициклическими олефинами с большим числом циклов, например с пентациклогексадецином [88], 2-этилгексациклогептадецином [89] и другими. Сополимеры содержали до 50 мол. % звеньев полициклических олефинов. Более эффективная и способная работать при повышенных температурах система на основе $\text{VO}(\text{O}-\text{трем-}\text{Bu})\text{Cl}_2$ была предложена в патенте [84]. Интересный вариант процесса описан в патенте [91]: полициклические олефины (ТЦД и т.д.), получаемые по реакции Дильса–Альдера и состоящие преимущественно из эндо-конформера, перед сополимеризацией изомеризуют в экзо-форму под влиянием оксидов или сульфидов элементов III–VIII группы или

смол с кислотными группами. Полученные сополимеры имеют температуры стеклования и модуль изгиба существенно выше, чем образующиеся при участии эндо-циклоолефинов. Однако применение ванадиевых систем, по-видимому, не слишком перспективно: несмотря на различные конструкционные и режимные ухищрения, предложенные в ряде патентов, очень трудно проводить сополимеризацию без одновременного образования нерастворимого ПЭ. Видимо, это обстоятельство вынудило фирму "Mitsui" при опытно-промышленной реализации процесса получить цирконоценовые системы ванадиевым катализаторам.

СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Гомополимеры НБ, полученные аддитивной полимеризацией, обладают интересным комплексом свойств: высокими термостойкостью, прозрачностью, механическими и диэлектрическими свойствами, низким водопоглощением. К сожалению, слишком высокая температура стеклования ПНБ (обычно принятное значение $\sim 390^\circ\text{C}$, хотя в последнее время сообщалось о значительно более низком значении 220°C [32]) практически исключает возможность применения обычных методов для его переработки (экструзия, литье под давлением и т.д.). Поэтому единственным методом переработки ПНБ является изготовление пленок отливкой из растворов.

Для понижения температуры стеклования ПНБ можно использовать сополимеризацию НБ с его производными, содержащими длинноцепные алкильные заместители. Выше отмечено, что сополимеризация НБ с 5-децил- и 5-гексадецил-НБ позволяет понижать температуры стеклования ПНБ до почти любых желаемых значений. Так, материалы, полученные сополимеризацией НБ с 25% этих со-мономеров, имеют $T_c \sim 240$ и $\sim 160^\circ\text{C}$ [46]. Однако данный способ получения перерабатываемых материалов вряд ли перспективен из-за высокой стоимости замещенных НБ.

Наиболее целесообразный прием достижения этой цели – введение гибких звеньев в жесткую основную цепь ПНБ за счет сополимеризации НБ с линейными α -олефинами, и прежде всего с этиленом. Как отмечено выше, для получения таких сополимеров сейчас предложено два типа катализических систем – на основе цирконоценов и соединений ванадия. Последние позволяют получать сополимеры с содержанием звеньев НБ до 50 мол. % и соответственно $T_c \leq 150^\circ\text{C}$, тогда как

с катализатором цирконоцен/МАО удается подбором цирконоцена синтезировать сополимеры с любой температурой стеклования в технически наиболее удобном диапазоне 100–250°C [25]. Хотя некоторые катализаторы этого типа дают возможность получать частично кристаллические чередующиеся сополимеры НБ с этиленом, наибольший технический интерес представляют аморфные статистические сополимеры, свойства которых и рассмотрены ниже.

В 1995 г. появились первые сообщения [93, 94] о том, что фирмы "Hoechst AG" (Германия) и "Mitsui Petrochemical" (Япония) договорились о совместном производстве сополимеров НБ с этиленом под торговой маркой TOPAS® на пилотной установке в Ивакуми с использованием цирконоценовых катализаторов. Согласно рекламе этого материала [94], он представляет собой высокопрозрачный аморфный термопласт с хорошей термической и химической устойчивостью и выдающимися барьерными свойствами. В работе [95] упоминается и о другом типе сополимера НБ с этиленом под маркой APEL®, который, по-видимому, получают с использовани-

ем ванадиевых катализаторов, но свойства которых авторы не приводят.

Более детальная информация о материале TOPAS® дана в двух недавних публикациях [95, 96], а также в буклете фирмы "Ticona GmbH", входящей в группу "Hoechst AG" [97]. Его получают сополимеризацией НБ с этиленом в растворе, что позволяет отделять катализатор фильтрацией и получать сополимеры с очень низким содержанием металла. Относительное вхождение мономеров регулируют давлением этилена. Сополимеры содержат от 20 до 70% НБ и имеют T_c от 25 до ~240°C. В буклете описано несколько марок TOPAS®, предназначенных для разного применения и отличающихся прежде всего по температуре тепловой деформации под нагрузкой (ТТД), зависящей от содержания НБ: основные марки – 8007 (ТТД 75°C), 6013 (130°C) и 6015 (150°C) и специальные марки – 5013 (130°C) и 6017 (170°C). Следует отметить, что у марок 6017 и 6015 ТТД выше, чем у ПК.

Для наиболее интересного материала TOPAS® 5013 приведены [97] следующие характеристики:

плотность	1.02 г/см ³	(ISO 1183)
водопоглощение (24 ч в воде, 23°C)	<0.01%	(ISO 62)
проницаемость к парам воды (23°C, влажность 85%)	0.03 г мм/м ² 24 ч	(DIN 53122)
усадка при формировании	0.6–0.7%	
прочность на разрыв	66 Н/мм ²	(ISO 527)
модуль растяжения	3100 Н/мм ²	(ISO 527)
относительное удлинение при разрыве	3%	(ISO 527)
ударопрочность по Шарпи	13 кДж/м ²	(ISO 179/1eU)
то же с надрезом	1.7 кДж/м ²	(ISO 179/1eU)
линейный коэффициент теплового расширения	0.6×10^{-4} К ⁻¹	(DIN 53752)
диэлектрическая постоянная	2.35	(IEC 250)
объемное сопротивление	$>10^{16}$ Ом см	(IEC 93)
$\text{tg } \delta$ (10 кГц, 100°C)	0.2×10^{-4}	
светопропускание (толщина 2 мм)	93%	(ASTMD 1003)
показатель преломления	1.53	

Отмечена очень низкая хладотекучесть и способность выдерживать длительную нагрузку. Очень важно, что механические свойства сополимеров сохраняются в интервале от -50°C до температуры размягчения. То же относится и к прекрасным диэлектрическим свойствам этих материалов.

Из-за алифатической природы полимерной цепи сополимеры TOPAS® устойчивы к гидролизу,

действию щелочей, кислот и полярных растворителей типа MeOH или ацетона, но чувствительны к действию толуола и хлорсодержащих растворителей. Сополимеры характеризуются очень низким влагопоглощением (<0.01% за 24 ч при 23°C). У ПК оно в 4, а у ПММА в 10 раз выше. Очень низка проницаемость к водяным парам: по данным [95], в диапазоне 80–140°C она составляет меньше половины проницаемости ПЭВП или ПП.

Как отмечено в работах [25, 95–97], свойства таких сополимеров определяются комбинацией аморфности и полиолефинового характера. Они высокопрозрачны и совершенно бесцветны. Относительно однородное распределение связей С–С в полимерной молекуле и отсутствие легко поляризуемых электронных оболочек обуславливает высокую оптическую изотропность таких материалов. Для них характерно низкое ДЛП и низкая константа фотоупругости (последняя в 10 раз меньше, чем у ПК). Более высокое по сравнению с обычными полиолефинами отношение С : Н в сополимере с содержанием НБ 50 мол. % определяет высокое значение показателя преломления $n_D \approx 1.53$, мало зависящее от длины волны (оно близко к соответствующим значениям для неорганических стекол). Очень низка и оптическая aberrация.

Для переработки TOPAS® можно применять инжекционное формование, экструзию (пленка, листы, профильные изделия), раздув и термоформование (вакуумное формование или формование под давлением, которое осуществляется так же, как для ПВХ или ПС, и легче, чем для ПЭ или ПП) [95].

Предполагаемое основное направление использования TOPAS® – среди хранения оптических данных. Отмечено [96], что мировой рынок компакт-дисков и CD-ROM сейчас достигает нескольких миллиардов в год и продолжает расти, в том числе за счет новых технологий. Здесь TOPAS® имеет большое преимущество перед применяемыми сейчас материалами, в частности за счет высокой прозрачности при низком ДЛП (у ПК из-за присутствия ароматических колец оно существенно выше) и очень низкого влагопоглощения. Диски из TOPAS® дают звук более высокого качества, чем выпускаемые сейчас CD. Текуществою TOPAS® можно управлять и он дает очень хорошую точность формования. Особенно пригоден этот материал для изготовления высокоплотных изделий, таких как цифровые видеодиски (DVD).

Поскольку TOPAS® имеет хорошие диэлектрические свойства в широком интервале температур, полагают, что он может найти применение в виде пленки при изготовлении конденсаторов. Хотя пленки из этого материала довольно хрупки и имеют низкое относительное удлинение и невысокую ударопрочность, эти свойства можно существенно улучшить при растяжении при температурах на 20–30°C выше T_c [97]. Биаксиально ориентированные пленки имеют модуль растяжения 3–4 ГПа, прочность 100–150 МПа и отно-

сительное удлинение 50–90%. Для изготовления пленок наиболее подходящи марки с $T_c \geq 160^\circ\text{C}$, не претерпевающие усадки при 140°C.

Высокая чистота сополимера (содержание металлов и хлора менее 10 частей на миллион), прекрасная био- и гемосовместимость этого материала, а также возможность стерилизации изделий из него горячим воздухом, водяным паром, окисью этилена или γ -облучением делают весьма перспективным применение TOPAS® в медицинских целях. Как отмечено выше, TOPAS® 8007 отличается от других марок пониженным содержанием НБ и соответственно более низким модулем эластичности и большим относительным удлинением. Предполагается его использование как упаковочного материала для влагочувствительных продуктов.

Одним из немногих недостатков выпускаемых сейчас сополимеров НБ с этиленом TOPAS® и APEL®, предназначенных для применения в оптоэлектронике, является их высокая хрупкость при температурах ниже их T_c . В работе [73] показано, что эта проблема может быть в какой-то степени решена за счет частичной замены НБ в сополимере на 5-ФНБ. По-видимому, получение тройных сополимеров НБ, замещенного производного НБ и этилена – это перспективный путь для повышения ударопрочности рассматриваемых материалов, хотя использование производных НБ неизбежно должно привести к некоторому их удорожанию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
2. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Pasquon I., Valvassori A., Zambelli A. // Makromol. Chem. 1962. В. 54. С. 95.
3. Dall' Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. // Makromol. Chem. 1962. В. 56. С. 224.
4. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Motroni G. // Makromol. Chem. 1963. В. 69. С. 163.
5. Dall' Asta G. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2397.
6. Dall' Asta G., Motroni G. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2405.
7. Kaminsky W., Bark A., Daeke I. // Proc. Int. Symp. Recent. Dev. Olefin Polym., Catal. (Tokyo, 1989). Amsterdam, 1990. P. 425.
8. Kaminsky W., Bark A., Spiel R., Moeller-Lindenhof N., Niedoba S. // Transition Metals and Organometallics as

- Catalysts for Olefin Polymerization. Berlin: Springer Verlag, 1988. P. 291.
9. Kaminsky W., Spiel R. // Makromol. Chem. 1989. V. 90. № 3. S. 515.
 10. Collins S., Kelly W.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. P. 233.
 11. Kelly W.M., Taylor N.J., Collins S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4447.
 12. Kelly W.M., Wang S., Collins S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 3151.
 13. Siedle A.A., Lamanna W.M., Newmark R.A., Stevens J., Richardson D.E., Ryan M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 215.
 14. Arndt M., Kaminsky W. // Macromol. Symp. 1995. V. 95. P. 167.
 15. Arndt M., Kaminsky W. // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 225.
 16. Okamoto N., Matsumoto J., Watanabe M., Maezawa K. // Eur. Pat Appl. 0504418 A1. 1992 (Idemitsu Kosan Co.).
 17. Brookhart M.S., Johnson L.K., Killian C.M. et al. // Pat. Appl. WO 96/23010. 1996.
 18. McLain S.J., Feldman J., McCord E.F., Gardner K.H., Teasley M.F., Coughlin E.B., Sweetman K.J., Johnson L.K., Brookhart M.S. // Polym. Prepr. 1997. V. 76. P. 20.
 19. McLain S.J., Feldman J., McCord E.F., Gardner K.H., Teasley M.F., Coughlin E.B., Sweetman K.J., Johnson L.K., Brookhart M.S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6705.
 20. Rush S., Reinmuth A., Risse W., O'Brien J., Ferro D.R., Tritto I. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 48. P. 12230.
 21. Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M., Montague B.A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 9. P. 2337.
 22. Sartori G., Ciampelli F., Gameli W. // Chim. Ind. (Milano). 1963. V. 45. № 12. P. 1478.
 23. Gaylord N.G., Desphande A.B., Mandal B.M., Martan M. // J. Macromol. Sci., Chem. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
 24. Kaminsky W., Bark A., Brekner M.-J., Cherdron H. // Герм. пат. заявка 3835044. 1990 (Hoechst AG) // РЖХим. 1990. 24C 395.
 25. Cherdron H., Brekner M.-J., Osan F. // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 223. S. 121.
 26. Schultz R.G. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1966. V. 4. № 8. P. 541.
 27. Tanelian C., Kiennemann A., Osparpici N. // Canad. J. Chem. 1979. V. 57. № 10. P. 2022.
 28. Sen A., Lai T.W. // J. Organomet. Chem. 1988. B. 358. № 3. P. 567.
 29. Mehler C., Risse W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 5. P. 255.
 30. Mehler C., Risse W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4226.
 31. Seehof N., Mehler C., Breunig S., Risse W. // J. Mol. Catal. 1992. V. 76. № 1/3. P. 219.
 32. Haselwander T.F.A., Heitz W., Kruegel S.A., Wendorf J.H. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 10. P. 3435.
 33. Heitz W. // Polym. Prepr. 1997. V. 76. P. 58.
 34. Abu-Surrah A.S., Rieger B. // J. Mol. Catal. 1998. V. 128. P. 239.
 35. Ostoja-Starzewski K.-H., Denninger U. // Eur. Pat. Appl. 0837079 A2. 1998 (Bayer AG).
 36. Porri L., Natta G., Galazzi M.C. // Chim. Ind. (Milano). 1964. V. 46. № 4. P. 428.
 37. Kormer V.A., Poletaeva I.A., Yufa T.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 251.
 38. Maezawa H., Matsumoto J., Hideki A., Asahi S. // Eur. Pat. Appl. 0445755 A2. 1991 (Idemitsu Kosan Co.).
 39. Deming T.J., Novak B.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 7089.
 40. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
 41. Makovetsky K.L., Gorbacheva L.I., Golenko T.G., Ostrovskaya I.Ya., Bondarenko G.N. // Abstrs. Int. Symp. "New Approaches in Polym. Synth., Macromol. Form.". Saint-Petersburg, 1997. P. O-003.
 42. Makovetsky K.L., Gorbacheva L.I., Golenko T.G., Ostrovskaya I.Ya., Bondarenko G.N. // Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes (NATO ASI Series) / Ed. by Imamoglu Y. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998. P. 69.
 43. Бондаренко Г.Н., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Быков В.И., Фатеев О.В., Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 469.
 44. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Маковецкий К.Л., Голенко Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 104.
 45. Дзюбина М.А., Паренаго О.П., Портных Е.Б., Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Маковецкий К.Л., Финкельштейн Е.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1242.
 46. Goodall B.L., Barnes D.A., Benedict G.M., McIntosh L.H., Rhodes L.F. // Polym. Prepr. 1997. V. 76. P. 56.
 47. Goodall B.L., Barnes D.A., Benedict G.M., Jayaram S., McIntosh L.H., Rhodes L.F., Shick R.A. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 1. P. 216.
 48. Jeremic D., Wang Q., Quyoun R., Baird M.C. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. № 1/2. P. 143.

49. Kaminsky W., Arndt M., Bark A. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 467.
50. Mehler C., Risse W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 10. P. 455.
51. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Маковецкий К.Л., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1323.
52. Melia J., Rush S., Mathew J.P., Connor E., Mehler C., Breunig S., Risse W. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 2. P. 518.
53. Balciooglu N., Tinoglu N. // J. Polym. Sci. A. 1996. V. 34. № 12. P. 2311.
54. Apichatachutapan W., Mathias L.J. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 1. P. 266.
55. Breunig S., Risse W. // Makromol. Chem. 1992. V. 193. № 11. P. 2915.
56. Mathew J.P., Reinmuth A., Melia J., Swords N., Risse W. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2755.
57. Safir A.L., Novak B.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 15. P. 4072.
58. Safir A.L., Novak B.M. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 2. P. 866.
59. Safir A.L., Novak B.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5396.
60. Novak B.M., Safir A.L. // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 335.
61. Tlenkopachev M.A., Fomine S., Miranda E., Fomina L., Ogawa T. // Polym. J. 1995. V. 27. № 12. P. 1173.
62. Чирков Н.М., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974. С. 118.
63. Kaminsky W., Arndt M., Beulich I. // Polym. Prepr. 1997. V. 76. P. 18.
64. Jershov A., Ernst E., Herrmann W., Mueller N. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 21. P. 7095.
65. Arnold M., Henschke O., Koeller F. // J. Macromol. Sci. A. 1996. V. 33. (Suppl. 3, 4). P. 219.
66. Schneko H., Cospary R., Degler G. // Angew. Makromol. Chem. 1971. B. 20. S. 141.
67. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Бондаренко Г.Н., Островская И.Я. // Тез. докл. Рос. конф. "Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов". Черноголовка, 1998. С. 33.
68. Маэдзава Х., Мацумото Д., Асахи С. // Пат. заявка Японии 4-45113. 1992 (Идэмицу Косан Ко.).
69. Kaminsky W. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 587.
70. Herfert W., Montag P., Fink G. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 11. S. 3167.
71. Bergstroem C.H., Seppaelae J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. P. 1063.
72. Bergstroem C.H., Stark P.G., Seppaelae J.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. P. 385.
73. Bergstroem C.H., Sperlich B.R., Ruotoistenmaeki J., Seppaelae J.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 10. P. 1633.
74. Ruchatz D., Fink G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 4669.
75. Ruchatz D., Fink G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 4674.
76. Ruchatz D., Fink G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 4681.
77. Ruchatz D., Fink G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 4684.
78. Benedikt G.M., Goodall B.L., Marchant N.S., Rhodes L.F. // New J. Chem. 1994. V. 18. P. 105.
79. Marathe S., Sivaram S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1083.
80. Wang T.Y., Lin C.H., Jiang G.J. // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 641.
81. Minchak R.J., Ware J.T. // Pat. 4948856 USA. 1990 (BF Goodrich) // РЖХим, 1990. 24C 395.
82. Wilson B. // Пат. заявка Великобритании 2244276 A. 1991 (ICI).
83. Minami S., Kajiura H., Oda H., Yamaguchi H. // Pat. 5179171 USA. 1993 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).
84. Sagane T., Yamaguchi H. // Pat. 5225503 USA. 1993 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).
85. Wamura H., Uesugi S., Hayashi T. // Pat. 5115052 USA. 1992 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).
86. Hayashi T., Uesugi S., Wamura H. // Pat. 5128446 USA. 1992 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).
87. Hayashi T., Uesugi S., Wamura H. // Pat. 5243005 USA. 1993 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).
88. Sasaki Y., Matsuoka T. // Pat. 5049633 USA. 1993 (Showa Denko K.K.).
89. Минами С., Кадзиура Х. // Пат. заявка Японии 3192105. 1991 (Мицүи сэкию коге кагаку К.К.).
90. Hayashi T., Uesugi S., Wamura H. // Pat. 5310801 USA. 1994 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).
91. Sagane T., Yamaguchi H., Minami S., Mizuno A., Wamura H. // Pat. 5106931 USA. 1992 (Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.).

92. *Sasaki T., Ebara T., Johoji H.* // *Polym. Adv. Technol.* 1993. V. 4. № 7. P. 406.
93. *Thayer A.M.* // *Chem. Eng. News.* 1995. September, 11. P. 15.
94. *Mod. Plast. Ind.* 1995. V. 25. № 9. P. 274.
95. *Toyota A., Yamaguchi M.* // *Polym. Prepr.* 1997. V. 76. P. 24.
96. *Land H.T., Osan F., Wehrmeister T.* // *Polym. Prepr.* 1997. V. 76. P. 22.
97. Booklet of Ticona GmbH "Thermoplastic Olefin Polymer of Amorphous Structure – TOPAS® (COC)". September, 1997.
98. *Makovetsky K.L., Finkelshtein E.S., Bykov V.I., Bagdasaryan A.K., Goodall B.Z., Rhode L.F.* Пат. заявка 09856837 A1; 1998 BF Goodrich Co.

Addition Polymerization of Cycloolefins: New Polymeric Materials for Progressive Technologies

K. L. Makovetsky

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—The newest data on the addition polymerization of mono- and polycyclic olefins and their copolymerization with linear α -olefins catalyzed by coordination catalytic systems based on transition-metal complexes are reviewed. Particular emphasis is given to polymerization of norbornene and its copolymerization with ethylene. The properties of the resulting polymers and copolymers, which show promise as new materials for optical electronics, electrotechnical, medical, and other applications, are described.