

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

М. Ю. Заремский, Е.В. Черникова

**«Кинетика и механизм образования макромолекул»
Часть 4.**

**Методическое пособие для студентов и аспирантов химического
факультета МГУ, обучающихся по специальности
«Высокомолекулярные соединения»**

Москва 2024 г.

УДК 66.095.26

Заремский М.Ю., Черникова Е.В. «Кинетика и механизм образования макромолекул. Часть 4». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения». Москва, 2024, 36 с.

Методическое пособие предназначено для углубленного изучения синтеза полимеров в рамках одноименной дисциплины «Кинетика и механизм образования макромолекул» студентами и аспирантами химического факультета МГУ, специализирующимися на кафедре «Высокомолекулярные соединения» (специальность 040501 "Фундаментальная и прикладная химия" и направление подготовки в аспирантуре 040601 "Химические науки", направленность "Высокомолекулярные соединения"). Четвертая часть пособия посвящена стереоспецифической и метатезисной полимеризации.

Утверждено методической комиссией кафедры высокомолекулярные соединения.

Оглавление

Глава 9. Стереоспецифическая полимеризация	4
9.1. Стереорегулирование в радикальной и ионной полимеризации	4
9.1.1. Радикальная полимеризация	4
9.1.2. Ионная полимеризация	8
9.2. Координационно-ионная полимеризация на катализаторах Циглера-Натта	11
9.3. Координационно-ионная полимеризации на металлоценовых катализаторах.....	17
9.3.1. Металлоценовые катализаторы с разным типом симметрии	18
9.3.2. Использование метилалюмоксана в металлоценовом катализе	22
9.4. Координационно-ионная полимеризация на пост-металлоценовых катализаторах.....	24
9.4.1. Монометаллоценовые катализаторы	24
9.4.2. Феноксиминовые катализаторы.....	25
9.4.3. Бисиминовые комплексы Ni и Pd	25
9.4.4. Катализаторы стереоспецифической полимеризации акриловых и метакриловых мономеров.	27
9.4.5. Живая стереоспецифическая полимеризация	28
Глава 10. Метатезисная полимеризация	29
10.1. Метатезисная полимеризации с диспропорционированием диенов	30
10.2. Метатезисная полимеризации с раскрытием цикла	30

Глава 9. Стереоспецифическая полимеризация

В российской научной литературе все виды полимеризации, приводящие к получению стереорегулярных полимеров, получили название стереоспецифическая полимеризация. Она включает синтез регулярных полимеров, которые содержат одинаковый или разный (но строго повторяющийся) набор стереоизомеров (изо- и синдиотактические) или геометрических изомеров (цис-транс изомеры). В английской литературе для таких процессов принято то же название (stereospecific polymerization), хотя IUPAC рекомендует термин stereoselective polymerization.

В настоящем разделе мы уделим основное внимание способам получения изо-, и синдио-изомеров при полимеризации виниловых мономеров. Кроме того, будут приведены некоторые примеры получения регулярных полимеров с другими типами изомерии:

- 1,4-цис- и транс-изомерии при полимеризации диенов;
- голова-голова и голова-хвост изомерии при раскрытии циклов оксиранов.

Один из наиболее ярких примеров влияния конфигурационной изомерии на свойства полимеров дала природа на примере 1,4-полиизопрена: 1,4-цис-изомер – натуральный каучук, эластомер – получается из *Hevea brasiliensis* в Южной Америке, а 1,4-транс-изомер – жесткая гуттаперча – образуется из *Palaquium peltja* в Малайзии. Приведем еще несколько примеров, показывающих насколько сильно различаются физико-химические свойства полимеров с различной стереоизомерией. Так, атактический полипропилен представляет собой аморфный воскоподобный продукт с температурой стеклования -20°C , а изо- и синдиотактический полипропилен кристаллизуется и характеризуется температурой плавления 160 и 180°C , соответственно. По-разному и они растворяются в органических растворителях. Атактический полистирол – хрупкий аморфный полимер с температурой стеклования $\approx 100^{\circ}\text{C}$ и температурой хрупкости порядка 80°C , хорошо растворимый в метилэтилкетоне. Синдиотактический полистирол – прочный кристаллический полимер с температурой плавления $260 - 270^{\circ}\text{C}$, в метилэтилкетоне нерастворим. Изотактический полистирол по своим свойствам находится в промежутке между атактическим и синдиотактическим изомерами. Атактический ПММА – аморфный полимер с температурой стеклования 105°C ; изотактический ПММА – кристаллический полимер с температурой плавления 160°C и температурой стеклования 45°C . Эти примеры наглядно иллюстрируют зависимость свойств полимера от его конфигурационной изомерии и доказывают, насколько важно знать принципы стереоконтроля звеньев в ходе полимеризации.

9.1. Стереорегулирование в радикальной и ионной полимеризации

9.1.1. Радикальная полимеризация

Хорошо известно, что радикальная полимеризация приводит к формированию атактических полимеров. Для свободных активных радикалов возможны оба типа присоединения – изо- и синдио-. Однако вероятность обоих присоединений неодинакова. На нее влияют несколько факторов. С точки зрения стерических ограничений синдио-присоединение оказывается энергетически более выгодным. Разница в энергии активации изо (i) и синдио (s) присоединений составляет $E_{a,i} - E_{a,s} = 2 - 8$ кДж/моль. Поэтому с понижением температуры доля синдио звеньев в полимерах, полученных радикальной полимеризацией возрастает.

Она же увеличивается при переходе от виниловых к винилиденовым мономерам по той же причине. Так в ПММА она выше, чем в ПВХ (табл. 9.1). Повышению доли синдио-звеньев способствует электростатическое отталкивание полярных заместителей.

По этой причине доля синдио-звеньев в полиакриловой кислоте выше, чем в полиакрилонитриле (ПАН), а в ПАН выше, чем в полиметилакрилате.

Таблица 9.1. Доля синдио-звеньев в ПММА и ПВХ, полученных радикальной полимеризацией.

ПММА		ПВХ	
T, °C	доля синдио-диад	T, °C	доля синдио-диад
-78	0.87	-80	0.67
-40	0.86	-50	0.64
60	0.76	-20	0.59
100	0.73	10	0.57
150	0.67	50	0.52
		120	0.52

Обычно влияние природы растворителя на стереоконтроль при радикальной полимеризации незначительно. Тем не менее в случае перфтор-*трет*-бутилового спирта этот эффект весьма заметен. Так, для полимеризации винилацетата в силу высокой активности радикала роста синдио- и изо-присоединения практически равновероятны и не зависят от температуры. Однако при проведении реакции в перфтор-*трет*-бутиловом спирте доля синдио-звеньев повышается до 70% (табл. 9.2).

Таблица 9.2. Доля синдио-диад в поливинилацетате, полученном в перфтор-*трет*-бутиловом спирте.

доля спирта, об. %	T, °C	доля синдио-диад %
0	60	53
	20	53
	-78	53
50	60	56
	20	59
	-78	68
80	40	60
	20	62
	-78	72

В этом случае срабатывает следующий механизм роста. Спирт образует водородные связи как с карбонильными кислородами мономера, так и со звеньями полимера (рис. 9.1). Поскольку перфтор-*трет*-бутильная группа весьма объемная, то при присоединении молекулы мономера, ассоциированной со спиртом, к концевому радикалу, также ассоциированному со спиртом, происходит выталкивание последнего звена в противоположное положение по отношению к предпоследнему, т.е. происходит синдио-присоединение.

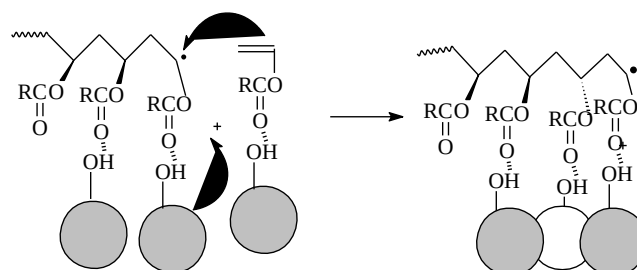
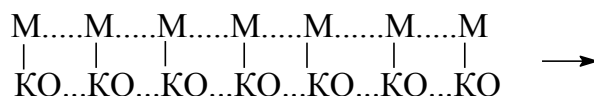


Рисунок 9.1. Схема реакции роста в радикальной полимеризации винилацетата в присутствии перфтор-*трет*-бутилового спирта.

Выше мы отмечали, что комплексообразователи типа кислот Льюиса влияют на подавление квадратичного обрыва в радикальной полимеризации. Эти вещества влияют

не только на механизм обрыва цепи, но и на стереоконтроль на стадии роста цепи. Еще в первых работах нашей кафедры было показано, что добавление в полимеризат $ZnCl_2$ или $AlBr_3$ в количествах сопоставимых с концентрацией мономера приводит к обогащению полимера изо-структурами. Эти эффекты связывали с образованием упорядоченных структур мономер-комплексобразователь (КО) – заготовок для изо-присоединения:



Однако эффект был незначительный.

Существенно большее влияние на изо-структурирование оказывают кислоты Льюиса на основе трифлатов редкоземельных металлов Sc, Y, Yb и других. Нескольких процентов этих веществ достаточно, чтобы существенно повысить долю изо-звеньев в полиалкилметакрилатах и поли-N-алкилакриламидах (табл. 9.3). Кислоты Льюиса, взаимодействуя с полярными заместителями мономеров и свободными радикалами роста, обеспечивают изо-присоединение посредством специфической координации:

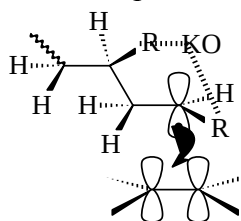
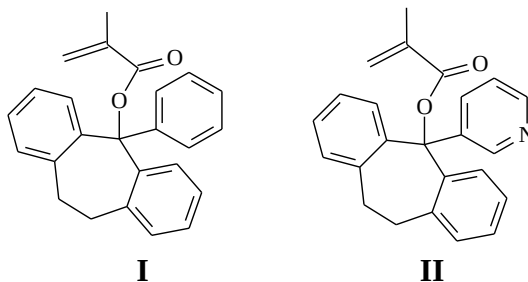


Таблица 9.3. Доли триад (%) в ПММА, полученном в присутствии кислот Льюиса

кислота Льюиса	(mm)	(mr)	(rr)
—	3	32	65
MgBr ₂	8	39	53
Sc(OTf) ₃	10	43	47
Yb(OTf) ₃	16	45	39

Как видно, все эти факторы оказывают лишь незначительное влияние на стереоизмерию в радикальной полимеризации и не дают возможность получать стереорегулярные полимеры.

Тем не менее, известны отдельные примеры стереоспецифической радикальной полимеризации. Они относятся к полимеризации метакрилатов с объемными ароматическими заместителями:



В этом случае образуется стереорегулярный изотактический полимер. Этот пример можно было бы отнести к разряду "курьезы", если бы не одна важная закономерность. Из общих соображений следовало бы ожидать, что с ростом размера алкильного заместителя в алкилметакрилатах, в силу стерических затруднений будет возрастать доля синдио-звеньев. На самом деле эффект обратный (табл. 9.4). Это обусловлено тем, что в изо-конфигурации цепь укладывается в спиральную конформацию с наименьшим перекрытием метильного и объемного циклического заместителей (рис. 9.2).

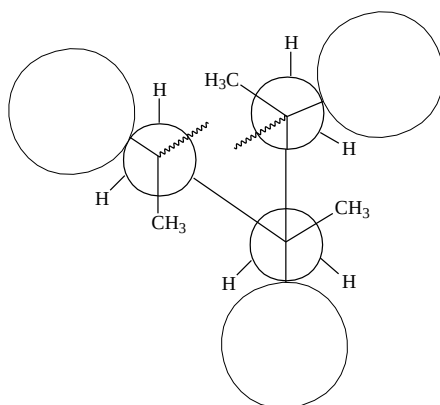


Рисунок 9.2. Схематическое изображение участка спиральной конформации полимеров I или II.

Таблица 9.4. Доли триад (%) в полиалкилметакрилатах, полученных радикальной полимеризацией

алкил	(mm)	(mr)	(rr)
метил	3	34	63
трет-бутил	3	37	60
н-бутил	8	27	65
циклогексил	10	35	55
трифенилметил	64	24	12
I, II	100	0	0

При радикальной полимеризации диеновых мономеров происходит случайное раскрытие 1,2, 3,4 или 1,4-связи и полимер содержит в себе все возможные изомеры звеньев (табл. 9.5). Тем не менее, можно выделить следующие закономерности.

1) При более низких температурах наиболее вероятна 1,4-транс конфигурация звеньев. Причина этого – стерические затруднения.

2) Чем выше температура, тем больше вероятность 1,4-цис-присоединения.

3) На вероятность 1,2 (1,2+3,4)- присоединения температура влияет слабо.

4) Наличие заместителя в диене повышает вероятность 1,4-транс- и в целом 1,4-присоединения. При полимеризации хлоропрена при низких температурах образуется практически стереорегулярный 1,4-транс-полимер. Это связано как со стерическими затруднениями для других типов присоединения, так и с электростатическим отталкиванием галогеновых заместителей.

Таблица 9.5. Доли изомерных звеньев в полидиенах, полученных радикальной полимеризацией.

Мономер	T, °C	цис-1,4	транс-1,4	1,2-	3,4-
бутадиен	-10	9	74	17	
	20	22	58	20	
	100	28	51	21	
изопрен	-47	0	86	8	6
	-5	7	82	~5	~5
	10	11	79	5	5
	100	23	66	5	6
хлоропрен	-40	5	94	0.9	0.3
	100	13	71	2.4	2.4

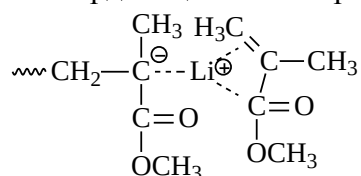
9.1.2. Ионная полимеризация

Именно в ионной полимеризации, точнее в ее катионном варианте, был осуществлен первый стереоспецифический синтез полимера. При полимеризации винил-изобутилового эфира под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ проф. Шильдкнехт в 1947 г. получил стереорегулярный полимер (автор ошибочно приписывал ему синдиотактичность, позже было показано, что он имел изотактическую конфигурацию). В аналогичном синтезе с участием $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется атактический каучукообразный полимер. Таким образом, можно предположить, что для стереоспецифической катионной полимеризации необходим соинициатор большого объема, такой как Et_2O .

В общем случае выполняется правило – анионная полимеризация более стереоспецифическая, чем катионная. Это обусловлено более высокой активностью катиона в атаке на мономер.

В ионной полимеризации действует еще одно общее правило: если реакция идет в полярном растворителе, в котором макромолекулы растут на свободных ионах или на разделённых ионных парах, то по стерео-отбору эти процессы близки к радикальной полимеризации, т.е. полимеры обогащаются синдио-звеньями. В неполярных растворителях, где полимеризация идет на ассоциированных ионных парах, происходит ориентация мономера при помощи противоиона предпочтительно в одном направлении. В результате формируется преимущественно изо-конфигурация.

Влияние среды на стерео-регулярность можно проследить на примере анионной полимеризации ММА под действием бутиллития в трех растворителях – толуоле, ТГФ и диэтиловом эфире (табл. 9.6). В первом случае формируется преимущественно изотактический ПММА за счет π -координации мономера на противоионе:



При полимеризации в ТГФ молекула растворителя вытесняет молекулу ММА из координационной сферы металла и получается атактический полимер (табл. 9.6). В эфире происходит формирование необычного продукта – стереоблок-сополимера, который может получиться только в условиях живой ионной полимеризации. Диэтиловый эфир – слабый лиганд для иона лития, и поэтому за время жизни макромолекулы он может разрушать концевой π -комплекс с мономером лишь на короткое время. В течение роста цепи макроанион успевает побывать как в ассоциированной, так и в диссоциированной форме. В первом случае образуется блок изотактического полимера, во втором – атактического.

Таблица 9.6. Доли триад (%) в ПММА, полученном живой анионной полимеризацией на бутиллитии при -78°C .

растворитель	(mm)	(mr)	(rr)
толуол	84	12	4
ТГФ	20	46	34
диэтиловый эфир	стереоблок-сополимер		

При ионной полимеризации диенов образуются в основном 1,2- или 3,4-структуры; при этом стерео-отбора (т.е. изо- или синдиотактической конфигурации) не происходит. Так, в анионной полимеризации изопрена формируется преимущественно 3,4-полиизопрен, а в катионной – 1,2-полиизопрен. Однако за счет специфической координации диенового мономера на ионах лития в неполярных растворителях можно

получать полимер, в котором доля 1,4-цис-звеньев (геометрическая изомерия) возрастает до 90% (табл. 9.7):

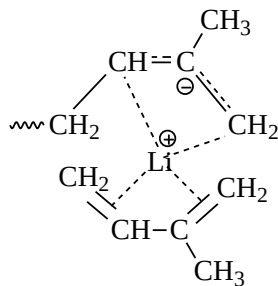
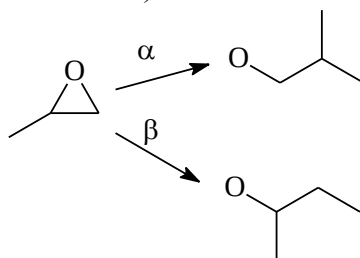


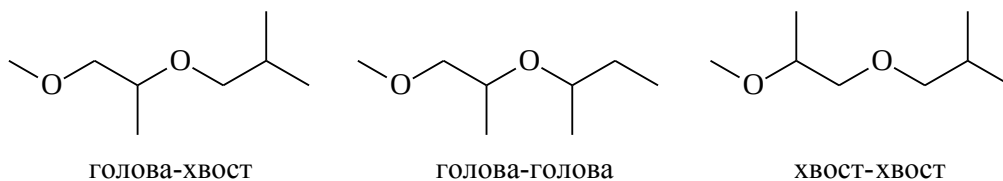
Таблица 9.7. Доля изомеров (%) полиизопрена, полученного анионной полимеризацией в различных условиях.

инициатор	растворитель	1,4-цис	1,4-транс	1,2-	3,4-
BuLi	пентан	93	-	-	7
BuLi	90% пентан + 10% ТГФ	-	26	9	65
BuLi	ТГФ	-	-	26	74
Li	пентан	94	-	-	6
Na	пентан	-	43	6	51

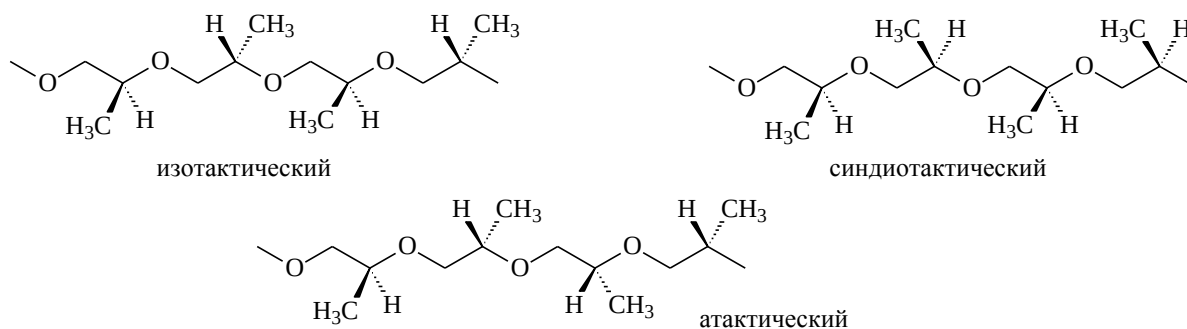
Стереоконтроль в ионной полимеризации с раскрытием цикла удобнее рассмотреть на примере пропиленоксида, который является простейшим мономером, обладающим оптической активностью. В зависимости от условий синтеза цикл может раскрываться по связи асимметрический атом углерода – кислород (α -раскрытие цикла) или по связи $\text{CH}_2\text{-O}$ (β -раскрытие цикла).



Если цикл раскрывается строго одинаковым способом, то происходит образование **региорегулярного** полимера (голова – хвост), если же происходит случайное раскрытие цикла, то наряду с изомерами голова – хвост, образуются изомеры голова–голова/хвост–хвост:

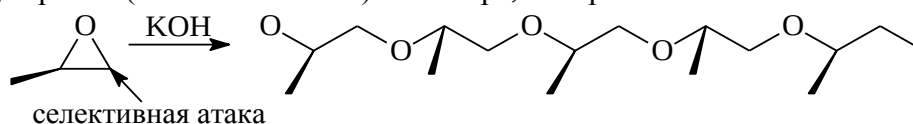


Второй вариант контроля, который возможен при полимеризации пропиленоксида – стереоконтроль, т.е. образование **стереорегулярного** – изо- или синдиотактического **полимера**, а при нарушении стереоконтроля – атактического полимера:

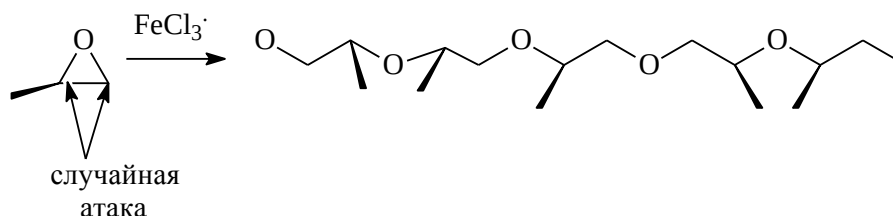


Полипропиленоксид может быть региорегулярным, но стерео-нерегулярным, регио-нерегулярным, но стереорегулярным и наконец регио- и стереорегулярным. При этом в стереорегулярных полимерах потому что в этом случае могут реализоваться три типа стереоконтроля – изо-синдио, голова-хвост и оптическая изомерия. В структуре данного полимера есть асимметрические атомы углерода. Оптической активностью обладают стереорегулярные полимеры – изо- или синдиотактические, при этом они могут быть региорегулярными или нерегулярными.

Аналогично полимеризации виниловых мономеров, при полимеризации с раскрытием цикла анионная полимеризация более стереоспецифическая, чем катионная. При анионной полимеризации оптически активного пропиленоксида происходит исключительно β -раскрытие цикла с образованием регио- (голова-хвост) и стереорегулярного (изотактического) полимера, который является оптически активным:



В катионной полимеризации этого же мономера α - и β -раскрытие цикла протекают равновероятно, при этом образуется регио-нерегулярный, но изотактический оптически активный полимер, который содержит 2/3 диад голова-хвост.



При полимеризации рацемической смеси пропиленоксида по катионному или анионному механизму формируются те же стереоизомеры, но полимер оптически неактивен.

Полимеризация пропиленоксида – это первый пример промышленного синтеза стереорегулярного полимера с раскрытием цикла (1955 г., Dow Chemical Co.) по катионному механизму на катализаторах Пруитта-Баггетта (Pruitt-Baggett), представляющих собой продукты взаимодействия FeCl_3 и пропиленоксида в диэтиловом эфире общей формулы $\text{Fe}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x\text{Cl}]_n\text{Cl}_{3-n}$. В ходе синтеза образуется бурый каучукоподобный полимер, который состоит из двух фракций: 75% растворимого в ацетоне аморфного регио-нерегулярного изотактического полимера и 25% нерастворимого в ацетоне регио- и стереорегулярного кристаллического бесцветного полимера с температурой плавления около 70°C . Образование двух структурных типов полипропиленоксида предположительно связано с двумя типами активных центров в инициаторе. В настоящее время производство полипропиленоксида по этой технологии прекращено. Следует отметить, что, как и в описанных выше случаях, конфигурация цепи (стереоизомерия) влияет на физико-химические свойства полимера (табл. 9.8).

Таблица 9.8. Изменение свойств полипропиленоксида в зависимости от метода получения.

мономер	инициатор	полимер		
		Фазовое состояние	$[\alpha]_D$	$T_{пл}, ^\circ C$
Оптически активный	KOH	полукристаллический	+25°	55
Рацемическая смесь	KOH	аморфный	0	—
Оптически активный	FeCl ₃	аморфный	+23°	-
Рацемическая смесь (процесс Пруитта-Баггетта)	FeCl ₃	аморфный, растворимая в ацетоне фракция	0	-
		полукристаллический, нерастворимая в ацетоне фракция	0	70–75

Таким образом, можно сделать вывод о том, что ионная полимеризация по сравнению с радикальной дает намного больше возможностей для стереоконтроля в синтезе полимеров. Тем не менее, и эти процессы нельзя считать стереоспецифическими в строгом смысле этого слова.

9.2. Координационно-ионная полимеризация на катализаторах Циглера-Натта

Открытие катализаторов Циглера-Натта в 1950-х годах положило начало принципиально новому типу полимеризации, который уже в 1957—1958 гг. позволил осуществить промышленный синтез полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), изотактического полипропилена (ПП) и других регулярных полимеров. За это открытие Циглер и Натта получили Нобелевскую премию по химии в 1963 году.

В 1954 г. немецкий химик К. Циглер открыл комплексные (смешанные) катализаторы, состоящие из триэтилалюминия и галогенидов титана, с помощью которых был осуществлен низкотемпературный синтез полиэтилена. Но перед тем как поставить в известность научное сообщество о своем открытии катализаторов нового типа, Циглер рассказал о них итальянской компании «Монтекати́ни» и американской «Гудрич». Ведущий специалист компании «Монтекати́ни» Дж. Натта с разрешения Циглера провел опыты на новом катализаторе с пропиленом. Выбор мономера был очень прост – это побочный продукт переработки нефти, который стоил в 10 раз дешевле, чем этилен. Натта впервые получил кристаллический ПП, обладающий высокой прочностью и плавящийся при высокой температуре, который вдобавок по прочностным характеристикам во многом превосходил полиэтилен, полученный Циглером. Дополнительные исследования нового материала с помощью рентгенографического и электронографического метода, показали его упорядоченную регулярную структуру.

В англоязычной литературе этот процесс обычно называют координационной полимеризацией (Coordination polymerization или Coordination-Insertion polymerization). В русской литературе традиционно этот процесс называют координационно-ионной полимеризацией.

Классические катализаторы Циглера-Натта состоят из двух компонентов. Первый – галогениды переходных металлов, например, TiCl₄, TiCl₃, VCl₄, VCl₃, ZrCl₄, CrCl₃, MoCl₅, CuCl, WCl₅, имеющих дефицит электронов на *d*-орбитали (катионный катализатор). Второй – органические соединения металлов, таких как Al, реже Mg, Zn, Li (Al(Et)₃, Mg(C₂H₅)₂, BuLi, Zn(Et)₂, анионный катализатор). Катализаторы являются гетерогенными; их получают смешением в инертном растворителе при низкой температуре в инертной атмосфере. При это анионный компонент распределяется по поверхности катионного. Приведем примеры первых регулярных полимеров, полученных на катализаторах Циглера-Натта и нашедших применение в промышленности и быту (табл.9.9).

Таблица 9.9. Примеры регулярных полимеров, получаемых на катализаторах Циглера-Натта

полимер	каталитическая пара	Применение
Линейный ПЭ (Циглер, 1954г)	$\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_3$	Бутылки, бочки, трубы, кабели, листы, пленки, изоляция проводов и кабелей
Изо-ПП	$\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$	Детали для автомобилей и бытовой техники, веревки, канаты, ковровые покрытия, пленка
Синдио-ПП	$\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{iBu})_2\text{Cl}$	–
1,4-цис-полибутадиен	$\text{AlEt}_3 + \text{TiI}_4$	Шины, конвейерные ленты, изоляция проводов и кабелей, обувь
1,4-цис-полиизопрен	$\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$	Шины, обувь, клеи, ткани с покрытием
1,4 транс-полиизопрен	$\text{TiOR}_4 + \text{AlR}_3$	Ортопедические приспособления, упаковочная пленка, бутылки
3,4-изо-полиизопрен	$\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 + \text{AlR}_3$	–

Несмотря на то, что с момента открытия этого процесса прошло 70 лет, до сих пор нет единой точки зрения на механизм полимеризации на катализаторах Циглера-Натта. Достоверно установлено, что он не радикальный, так как типичные ингибиторы и передатчики радикальной полимеризации на него не влияют. Кроме того времена жизни активных центров очень велики в сравнении со свободными радикалами. У этого механизма есть черты одновременно катионной, и анионной полимеризации. Во-первых, способность катализатора к стерео-контролю определяется природой и катионного, и анионного компонента (табл. 9.10). Во-вторых, абсолютная активность мономера в сополимеризации определяется анионным рядом активности: этилен $\gg$ пропилен $>$ 1-бутен, но относительная активность зависит от природы катионного катализатора (табл. 9.11).

Таблица 9.10. Влияние природы катализатора на стереоконтроль при полимеризации пропилена.

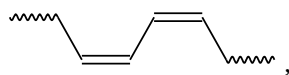
катализатор	доля изо-звеньев, %
$\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$	35
$\text{AlEt}_3 + \beta\text{-TiCl}_3$	45
$\text{AlEt}_3 + \alpha\text{-TiCl}_3$	85
$\text{AlEt}_3 + \text{ZrCl}_4$	55
$\text{AlEt}_3 + \text{VCl}_3$	73
$\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{TiCl}_3$	90-99

Таблица 9.11. Константы сополимеризации этилена с пропиленом на катализаторах Циглера-Натта

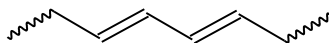
катионный компонент катализатора	анионный компонент катализатора	r_1	r_2
VOCl_3	AlBu_3	28	0.036
TiCl_4		37	0.027
ZrCl_4		61	0.016
HfCl_4		76	0.013
VCl_3	ZnR_2	16	0.063
	AlR_3	16	0.063
	SnR_4	16	0.1

При этом в полимеризации проявляются черты исключительно анионных процессов. Например, ее ингибируют только анионные ингибиторы CH_3OH , CO , CO_2 . В случае ^3H -меченого по гидроксилу метанола на конце макромолекулы находится ^3H , а не группа CH_3O , как это было бы в катионной полимеризации. Одновременно, в полимеризации наблюдаются и черты исключительно катионных процессов. Например, активность катализатора определяется не анионным, но катионным компонентом (производительность катализатора прямо пропорциональна количеству катионного катализатора).

Также у этого процесса есть свои специфические черты, не свойственные ни радикальной, ни ионной полимеризации, главная из которых – возможность получения регулярных полимеров со степенью регулярности, недостижимой никаким другим видом полимеризации. У координационно-ионной полимеризации есть свой особый набор мономеров – это этилен (линейный полиэтилен можно получить только координационно-ионной полимеризацией), α -олефины (пропилен; высокомолекулярный полипропилен можно получить только этим способом) и 1,3-диены (бутадиен, изопрен). Только координационно-ионной полимеризацией можно запolyмеризовать ацетилен. При этом при низкой температуре получается цис-полиацетилен:



а при высокой – транс-полиацетилен:

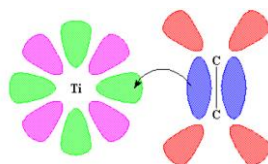


Только в этом типе полимеризации выполняется правило $r_1r_2 = 1$. Наконец, у данного процесса есть также свои специфические ингибиторы, например, водород.

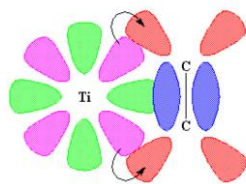
Все это свидетельствует в пользу того, что координационно-ионная полимеризация – это особый тип полимеризации, отличный, как от радикальной, так и от ионной полимеризации. Как мы покажем далее, у нее свой специфический механизм и свои кинетические законы. Существует большое число моделей для описания механизма координационно-ионной полимеризации. Наиболее распространенными являются бимолекулярный механизм Натта и мономолекулярный механизм Косси (они подробно описаны в учебнике [Высокомолекулярные соединения под ред. А.Б.Зезина, М. МГУ 2017]). Первый предполагает участие обоих компонентов в росте цепи, второй – только одного – катионного. Оба механизма согласуются в том, что полимеризация происходит по принципу "координация" → "внедрение"; высокая стереоспецифичность действия катализаторов обеспечивается координацией мономера компонентами каталитического комплекса, а также ориентацией мономера и конца растущей цепи в адсорбционном слое на поверхности гетерогенного катализатора; рост цепи идет путем внедрения по σ -связи $-\text{CH}_2-\text{Mt}$ (Al в механизме Натта и переходный металл в механизме Косси)

Строение полимера определяется прочностью связи полимер–металл. Если она стабильная, данная система теряет каталитические свойства. Если нестабильная, то возможен разрыв этой связи с внедрением молекулы мономера. В этом случае конфигурация последнего звена и мономера совпадают, и формируется изотактический полимер. В промежуточном варианте энергетически более выгодным становится не разрыв связи металл–полимер, а миграция цепи на вакантную d -орбиталь катализатора. В этом случае конфигурация присоединения меняется и образуется синдиотактический полимер.

Успех в координации мономера на катализаторах переходных металлов обусловлен спецификой строения d -орбиталей титана.



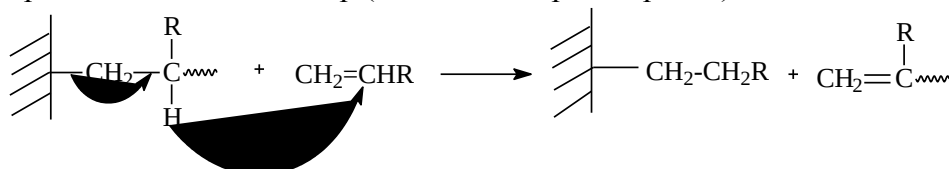
На рисунке показаны две d -орбитали титана. Одна из орбиталей – заполненная (розовая), другая – незаполненная (зеленая). Эта незаполненная орбиталь принимает электроны из π -связывающей орбитали алкена (синяя).



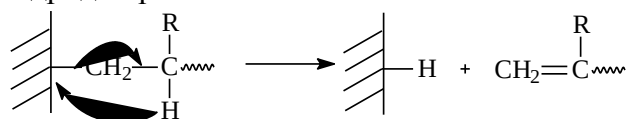
Заполненная d -орбиталь (розовая) оказывается чрезвычайно близко к незаполненной π -разрыхляющей орбитали алкена (красная). Поэтому d -орбиталь атома титана и π -разрыхляющая орбиталь алкена также делят между собой пару электронов.

В полимеризации на катализаторах Циглера-Натта возможны следующие реакции ограничения цепи.

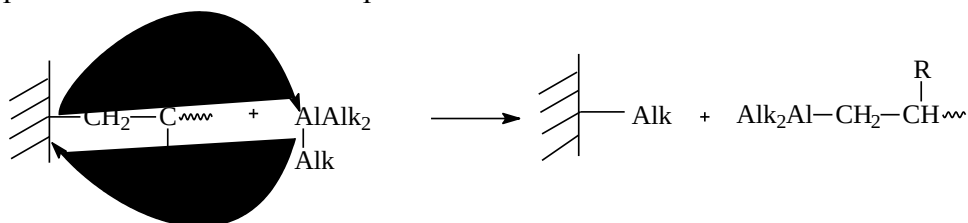
- 1) Передача цепи на мономер (внешний гидрид-перенос)



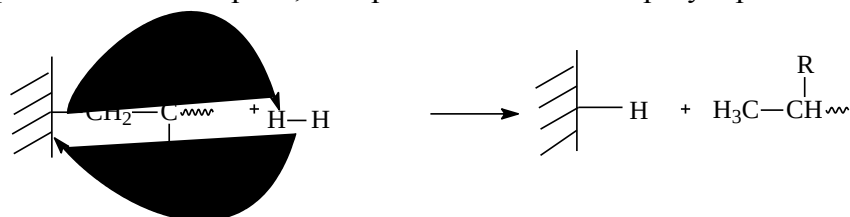
- 2) Внутренний гидрид-перенос



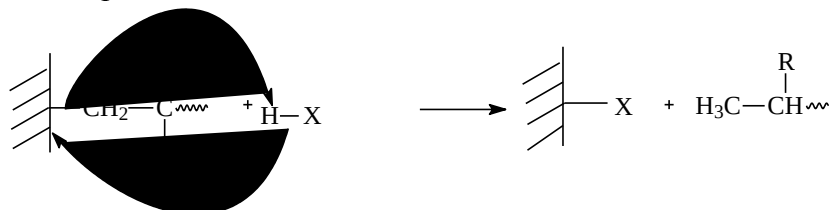
- 3) Передача цепи на катализатор



- 4) Обрыв цепи на водороде, который добавляют для регулирования ММ.



- 5) Обрыв на примесях



- 6) Физический отрыв макромолекулы с поверхности

- 7) Инкапсулирование каталитических центров полимером.

Гетерогенный характер полимеризации на катализаторах Циглера-Натта существенно затрудняет ее кинетический анализ. При выводе уравнения для скорости полимеризации делаются следующие допущения:

- механизм полимеризации – монометаллический (Косси);
- координация происходит только после адсорбции мономера из раствора на активные центры переходного металла;
- для описания адсорбции используют модель Ленгмюра–Хиншельвуда;
- анионный компонент берется в избытке, он присутствует в растворе и конкурирует за те же участки на поверхности, что и мономер;
- инициирование, рост и обрыв цепи происходят только между адсорбированными частицами;
- мольные доли Θ_A и Θ_M поверхности катализатора, покрытые анионным компонентом и мономером малы ($<1\%$).

В этом случае указанные доли соответственно равны:

$$\begin{array}{c} \text{|||} + A \xrightleftharpoons{K_A} \text{|||}-A \\ \text{|||} + M \xrightleftharpoons{K_M} \text{|||}-M \end{array}$$

$$\Theta_A = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_M[M]}, \quad \Theta_M = \frac{K_M[M]}{1 + K_A[A] + K_M[M]} \quad (9.I)$$

Скорость полимеризации пропорциональна общей концентрации активных центров и доле активных центров, занятых мономером.

$$w_{\text{ПМ}} = k_p C_0 \Theta_M \quad (9.II)$$

Как видно, отличие этого уравнения от привычного для кинетики гомогенной полимеризации состоит в том, что вместо концентрации мономера в уравнении (9.II) стоит его мольная доля на поверхности. Размерность скорости полимеризации также отличается от привычной моль/л·с и выражается как моль заполимеризовавшегося мономера/моль катализатора в единицу времени.

Из (9.I) и (9.II) получаем

$$w_{\text{ПМ}} = \frac{k_p K_M [M] C_0}{1 + K_A [A] + [M]} \quad (9.III)$$

Для степени полимеризации в этом случае справедливо выражение

$$P_n = \frac{k_p \Theta_M}{k_o + k_M \Theta_M + k_A \Theta_A + k_H \Theta_H} \quad (9.IV)$$

где слагаемые в знаменателе отвечают реакциям обрыва за счет внутреннего гидридного переноса (1), передачи цепи на мономер (2), анионный катализатор (3) и водород (4).

Кинетика гетерогенной полимеризации зависит также от физической природы катализатора. Наибольший выход изотактического полипропилена получается при использовании треххлористого титана с малой удельной поверхностью и хорошо развитыми кристаллами. Однако на таком катализаторе полимеризация протекает медленно. При увеличении удельной поверхности применяемого катализатора одновременно со скоростью реакции возрастает содержание атактической фракции, что связано с увеличением числа дефектов в твердой фазе (табл. 9.12).

Таблица 9.12. Влияние площади поверхности катализатора TiCl_3 на скорость полимеризации и тактичность ПП ($\text{C}_3\text{H}_6 = 16$ вес. %; $\text{TiCl}_3 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{Ti}/\text{Al} = 0.14$)

$S, \text{ м}^2/\text{г}$	удельная скорость полимеризации, 10^{-3} мин^{-1}	доля атактического ПП, %
1	2	3
8	1.1	10
50	5.8	13
120	13.5	16

Скорость полимеризации и выход полимера увеличиваются с повышением температуры. С этой точки зрения целесообразно поддерживать максимальную температуру, но выше 80 °С значительно увеличивается выход атактического полипропилена. Скорость полимеризации является линейной функцией парциального давления пропилена. При увеличении парциального давления мономера от 0.4 до 2.0 МПа скорость полимеризации увеличивается в 5 раз. ММ полимера чаще всего регулируют с помощью водорода. Водород, применяемый в качестве агента передачи цепи, должен быть очень чистым (в противном случае происходит резкое снижение скорости реакции).

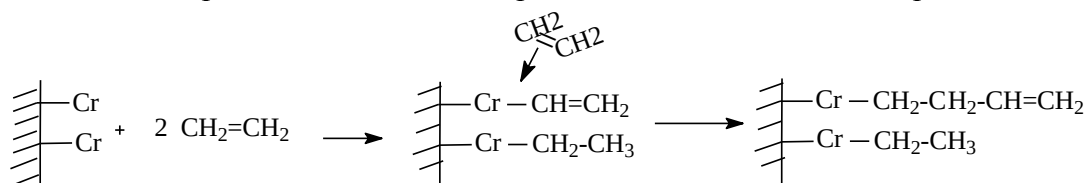
Несмотря на все преимущества координационно-ионной полимеризации на катализаторах Циглера–Натта, у этого метода много недостатков. Во-первых, успех стереоспецифического синтеза в большинстве случаев имеет черты скорее случайного удачного опыта, чем спланированного эксперимента. Во-вторых, гетерогенность процесса подразумевает наличие нескольких типов каталитических центров. А это в свою очередь вызывает нестационарность кинетики полимеризации, разную степень стереоконтроля макромолекул, но главное – широкое ММР полимеров. Среди всех полимеризационных процессов – полимеризация на катализаторах Циглера-Натта приводит к самому широкому ММР: M_w/M_n обычно лежит в интервале 5–50. В-третьих, у этого процесса крайне ограниченный круг мономеров – исключительно непредельные углеводороды. Мономеры, содержащие гетероатомы, способные к координации на каталитических центрах, – О, N, Cl и другие, на катализаторах Циглера-Натта не полимеризуются. Наконец, скорость гетерогенного процесса много меньше гомогенного. Обычная производительность катализаторов Циглера-Натта по ПЭ составляет 50 – 200 г/г катализатора ч.

Различные методы и подходы к совершенствованию координационно-ионной полимеризации стали интенсивно развиваться практически сразу же после открытия катализаторов Циглера-Натта. Все они были направлены на то, чтобы устранить названные выше недостатки и улучшить стереорегулярность полимеров. Обычно выделяют шесть поколений катализаторов Циглера-Натта. Хотя в разных классификациях совпадают лишь первые три этапа, в целом можно выделить следующую эволюцию координационно-ионной полимеризации (табл. 9.13).

Таблица 9.13. Этапы развития катализаторов Циглера-Натта

Этап	Годы	Характеристика этапа
1	1954-1958	Открытие катализаторов. Низкая производительность катализатора; необходима очистка полимера от катализатора; высокое содержание (до 20%) аморфной фракции; широкое ММР.
2	1964	Использование новой формы катализатора δ -TiCl ₃ , что позволило понизить температуру синтеза, повысить производительность катализатора и стереорегулярность полимера.
3	1973	Использование катализатора на носителе. Наибольшую эффективность проявил хлорид магния (TiCl ₄ /MgCl ₂ /AlAlk ₃).
4	1980	Использование пятикомпонентных систем – к системе TiCl ₄ /MgCl ₂ /AlAlk ₃ добавляют основания Льюиса (внутреннее и внешнее). Такие катализаторы повысили стереоспецифичность процесса и увеличили производительность катализатора в 50 раз.
5	1991	4-компонентные системы, включающие внутренний донор – 1,3-диэфир, в отсутствие внешнего донора привели к сужению ММР
6	2000	5-компонентные катализаторы на основе систем 5-го поколения с добавлением сукцинатов. Газофазный процесс. По стереорегулярности, производительности и ММР полимера уступают 5-му поколению

К процессам координационно-ионной полимеризации второго поколения относят также синтез полимеров на окисно-хромовых катализаторах. Эти катализаторы, разработанные компанией Phillips Petroleum практически одновременно с катализаторами Циглера-Натта, представляют собой нанесенные на пористые субстраты (Al_2O_3 , глиноземы, активированный уголь, силикагель, силохром) оксиды тяжелых металлов CrO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , NiO_3 . Чаще всего применяют оксид хрома, по которому и весь процесс получил своё название. Катализатор после нанесения восстанавливают с помощью H_2 , CO , NaNH или NaAlH_4 . При этом часть каталитических центров восстанавливается, а часть остается в окисленной форме. Первые проявляют свойства, аналогичные свойствам катионных центров в катализаторах Циглера-Натта, вторые – анионных. Полимеризация этилена и α -олефинов, а также высших олефинов, имеющих заместитель не ближе, чем у четвертого атома С, протекает по тому же механизму координация→внедрение, что и любая координационно-ионная полимеризация:



Данный процесс, которому уже более 60 лет, до сих пор востребован в промышленности. С его помощью производят $\approx 40\%$ всего ПЭ – так называемый ПЭ среднего давления или линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП), в английском варианте LLDPE (табл. 9.14). Это линейный продукт сополимеризации этилена с несколькими процентами высших олефинов ($\text{C}_5\text{--C}_7$) на окиснохромовых катализаторах ($T = 125\text{--}185^\circ\text{C}$, $p = 20\text{--}30$ атм.). Из-за наличия боковых заместителей в цепи его плотность ниже, чем плотность ПЭВП и близка к плотности ПЭНП.

Таблица 9.14. Мировое производство различных видов ПЭ, млн.т.

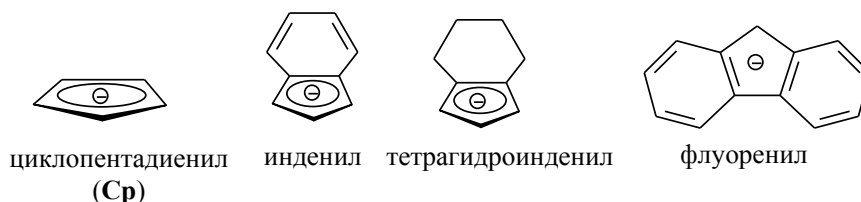
продукт	2005 г	2010 г	2020 г
ПЭВП	28.6	30.5	54.6
ПЭНП	17.7	18.0	7.3
ЛПЭНП	17.8	19.2	44.1
Итого	64	68	105

Другим примером до сих пор востребованных катализаторов в промышленности служат системы 4-го и 5-го поколения. Как и катализаторы предыдущего поколения, они состоят из TiCl_4 и AlEt_3 на подложке из MgCl_2 . Кроме этого в систему добавляют внутренний донор – основание Льюиса, например дибутилфталат, а также внешний донор – силан. Внутренний донор добавляется в катализатор для контроля стереоспецифичности и для комплексообразования с магнием. Внешний донор обеспечивает дополнительную стереоспецифичность за счет управления ориентацией мономерных звеньев в процессе их присоединения к полимерной цепи. Доля изо-звеньев в ПП возрастает до 94–97%.

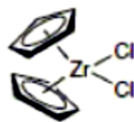
9.3. Координационно-ионная полимеризации на металлоценовых катализаторах

Революционный скачок в развитии координационно-ионной полимеризации произошел с открытием металлоценовых катализаторов. Их основное отличие от классических катализаторов Циглера-Натта заключается в том, что они являются гомогенными и моноцентровыми, т.е. все каталитические центры имеют одно и то же строение. Это существенно повысило стереорегулярность полимеров и сузило их ММР.

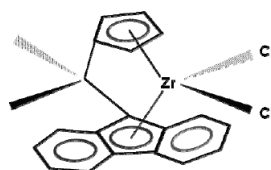
Металлоценовые катализаторы представляют собой комплексы Ti , Zr , Hf , реже редкоземельных металлов Sc , Y , La с лигандами, производными цикlopентадиенильного аниона (Cp):



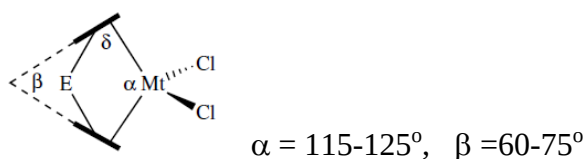
Металлоценовые катализаторы бывают двух типов. К первому типу относятся комплексы, в которых Cp лиганды не связаны между собой:



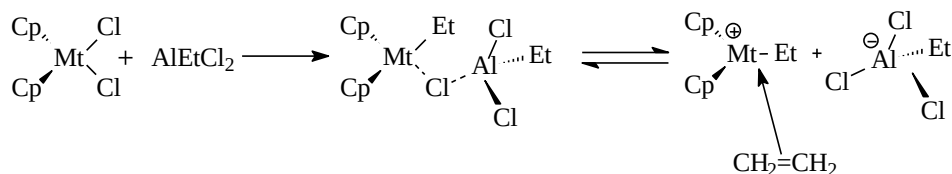
Ко второму типу относятся комплексы, в которых Cp лиганды связаны друг с другом посредством "мостика", и называются анса-металлоценами. Мостиковые связи образуют метиленовые, силильные и другие группы ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$):



Анса-катализаторы (E – мостичная группа) благодаря своему строению создают дополнительную возможность специфической изо-координации в ходе синтеза:



Как и катализаторы Циглера-Натта, металлоцены используют в сочетании с Al-органическими соединениями:

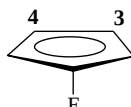


Кроме вышеназванных преимуществ, гомогенность металлоценовых катализаторов обеспечивает очень высокую активность (производительность на единицу веса катализатора) и облегчает выделение и переработку полимеров.

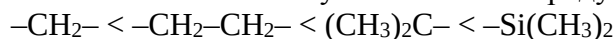
9.3.1. Металлоценовые катализаторы с разным типом симметрии

Строение катализатора влияет на стереоконтроль полимеров в ходе синтеза следующим образом.

- 1) Степень стереоконтроля увеличивается в ряду комплексов металлов:
титаноцены $\ll$ цирконоцены $<$ гафноцены
- 2) Заместители в 3- и 4-положении лиганда увеличивают долю изотактичных присоединений в полимере:



- 3) В ряду мостичных связей изотактичность увеличивается в ряду:



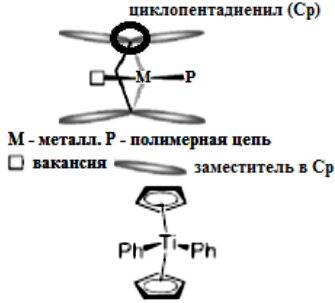
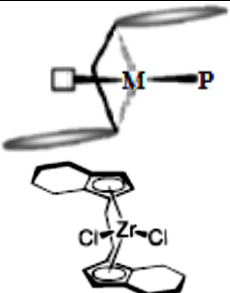
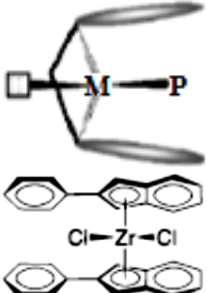
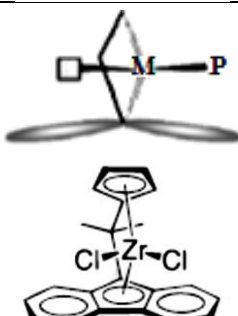
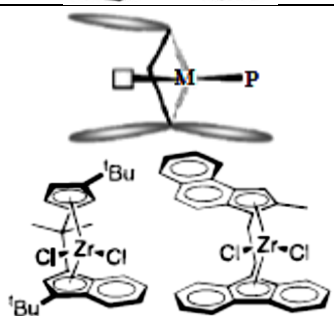
При этом мостики длиной более двух атомов C дезактивируют катализатор.

4) В ряду лигандов стерео-контроль возрастает в ряду:

Ср < инденил < флуоренил

В отличие от гетерогенных катализаторов для металлоценовых существуют строгие правила стереоконтроля в ходе полимеризации (табл. 9.15).

Таблица 9.15. Принципы стерео-отбора на металлоценовых катализаторах

тип	Растущий центр металлоцена/пример металлоцена	Тип симметрии (элементы симметрии)	Структура полимера
1		C_{2v} (Две плоскости симметрии и ось симметрии C_2)	Атактическая с низким содержанием mmmm фракции
2		C_2 (ось симметрии – C_2)	Изотактическая
3		meso- C_s (плоскость симметрии)	Атактическая
4		C_s (плоскость симметрии)	Синдиотактическая
5		C_1 нет симметрии	Различная: изотактические стереоблоки, хемиизотактические (чередование изо- и атактических блоков)

Поясним приведенную таблицу. Если лиганд не содержит заместителей (тип 1), т.е. катализатор обладает максимальными степенями симметрии (C_{2v}), то образуется атактический полимер. Это же наблюдается и при наличии двух зеркально симметричных заместителей (тип 3) (горизонтальная плоскость симметрии перпендикулярная плоскости рисунка, $meso-C_s$). При наличии заместителей, расположенных симметрично относительно оси C_2 (перпендикулярной плоскости рисунка (тип 2) получается изотактический полимер. Если оба заместителя принадлежат одному лиганду, т.е. катализатор имеет вертикальную плоскость симметрии, перпендикулярную плоскости рисунка (тип 4), то формируется синдиотактический полимер. При наличии трех заместителей в лигандах (5) нет строгого правила стереоконтроля, и в этом случае возможно образование микроблочной структуры, содержащей изо- и атактические блоки.

Рассмотрим механизм формирования изотактического ПП. Во время первой координации молекулы пропилена на цирконоцене, она располагается так, чтобы минимизировать стерические затруднения и метильная группа "смотрит в сторону" от объемных индентильных лигандов (рис. 9.3).

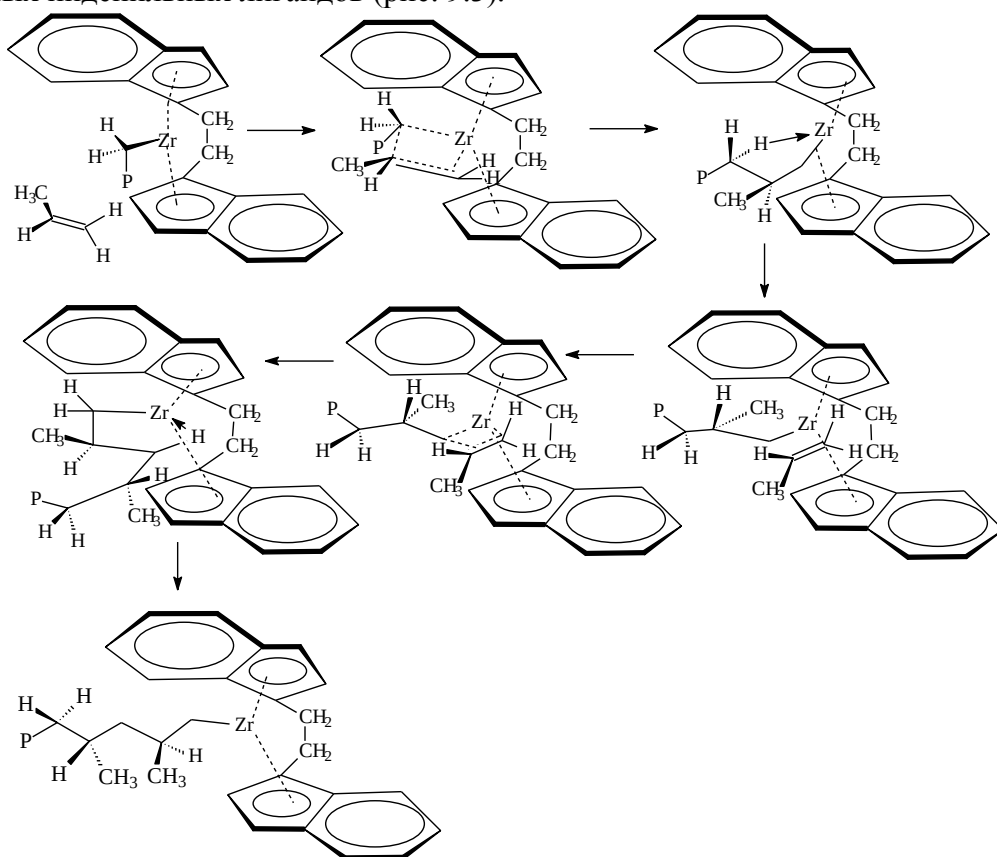
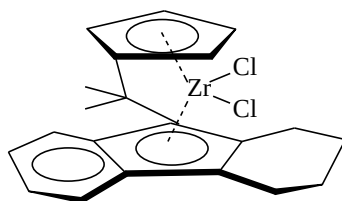


Рисунок 9.3. Схематичное изображение механизма образования изотактического ПП при полимеризации под действием цирконоцена с симметрией C_2 .

Если бы метильная группа была направлена в сторону индентильного лиганда, они бы сталкивались друг с другом, не позволяя пропилену подойти достаточно близко к атому циркония, чтобы образовать комплекс. Когда присоединяется второй мономер, он может подойти лишь с другой стороны, и также должен отводить свою метильную группу от индентильного кольца. Иным словами, чтобы сформировалась изо-структура, необходимо чтобы молекула мономера подходила с разных сторон и метильные группы последующего и предыдущего мономера были направлены в разные стороны. Именно такое расположение реализуется на рассмотренном катализаторе.

Соответственно, если при ориентации молекулы мономера "смотрят" метильными группами в одном направлении, формируется синдиотактический ПП. Так для катализатора C_s , строения



мономеры последовательно подходят "слева" и "справа", но они всегда направляют свои метильные группы "вверх". Таким образом, метильные группы оказываются на противоположных сторонах полимерной цепи и формируется синдиотактический ПП рис. 9.4.

Более подробно схемы координации и включения ПП в цепь на катализаторах разной симметрии можно посмотреть в [Chem. Rev. 2000, 100, 1223–1252; Markus Gahleitner and John R. Severn Designing Polymer Properties. 2008. WILEY-VCH (доступны в сети)].

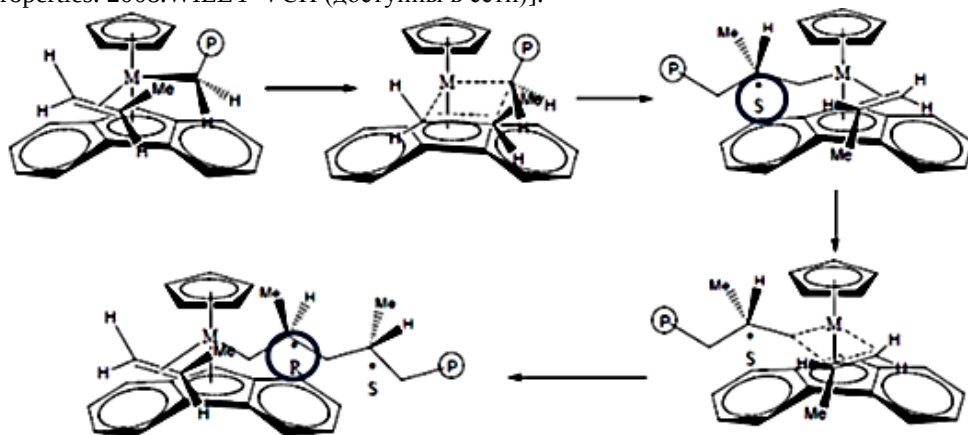


Рисунок 9.4. Схематичное изображение механизма образования синдиотактического ПП при полимеризации под действием цирконоцена с симметрией C_s .

Доля изо-пентад $mmmm$ в ПП, полученном на катализаторах типа 2 с C_2 -симметрией достигает 99% (табл. 9.16). Из таблицы видна общая закономерность: по мере роста объема лигандов одновременно увеличиваются не только изотактичность, ММ полимера и его температура плавления (T_n).

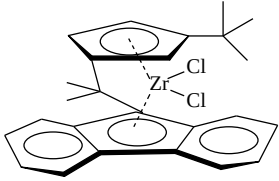
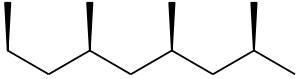
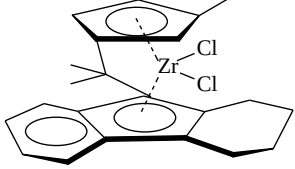
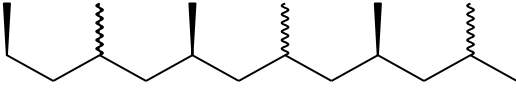
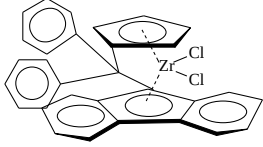
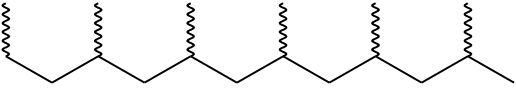
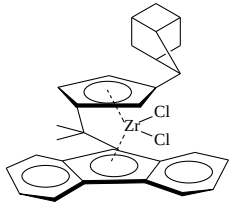
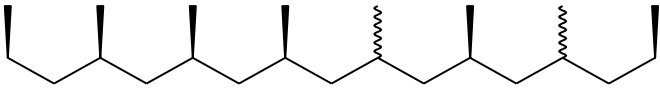
Таблица 9.16. Характеристики ПП, полученного на металлоценовых катализаторах с C_2 -симметрией

цирконоцен					
TON*, кг ПП/ммоль Zr ч	190	99	48	755	875
($mmmm$), %	81,7	88,5	86,5	95,5	99,1
T_n , °C	137	145	148	157	161
$M_w \times 10^{-3}$	36	195	420	729	920

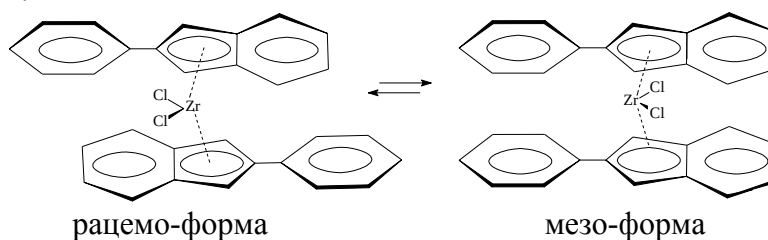
* TON – производительность катализатора

В случае несимметричных катализаторов строения (тип 5) возможно формирование различных типов пространственной изомерии (табл. 9.17)

Таблица 9.17. Примеры структур ПП, образующихся при полимеризации пропилена с участием комплексов с симметрией C_1

цирконоцен	строение ПП
	изотактическое 
	хемиизотактическое 
	атактическое 
	стереоблок-сополимер (изотаттик-хемиизотактик) 

На металлоценовых катализаторах так же, как в живой ионной полимеризации, возможен синтез стереоблок-сополимеров. Если катализатор не содержит мостичной связи, то возможно взаимное вращение лигандов, такой катализ называют осциллирующим:



В то время, пока катализатор находится в рацемо-форме, происходит изо-присоединение, а когда катализатор переходит в мезо-форму, происходит как синдио-, так и изо-присоединение. В результате получается стерео-блок-сополимер с чередованием блоков: –(изо-ПП)–(атакт ПП)–(изо-ПП)–(атакт ПП)–.

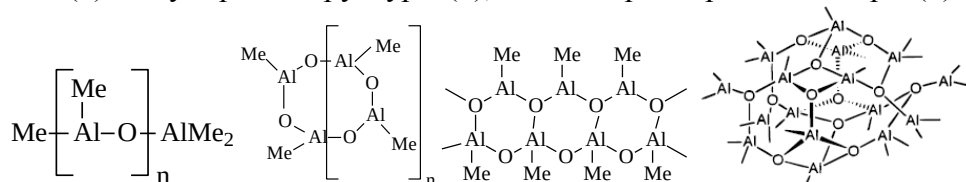
9.3.2. Использование метилалюмоксана в металлоценовом катализе

Второй революционный скачок в развитии координационно-ионной полимеризации произошел в середине 80-х годов прошлого века после открытия катализаторов Каминского. Он касается анионной части катализатора. Традиционно в катализаторах Циглера-Натта для этого использовали алюминий-органические соединения. Они, как известно, легко гидролизуются, поэтому исследователи предпринимали тщательные предосторожности, исключающие доступ влаги.

Исследования Каминского показали, что добавление небольших количеств воды к системе к AlR_3 резко повышает активность каталитической системы в полимеризации

этилена. Это привело к открытию метилалюмоксана (MAO), в присутствии которого цирконоцены увеличивали скорость полимеризации этилена на 2–4 порядка. Даже простейший цирконоцен – Cp_2ZrCl_2 катализировал полимеризацию этилена с производительностью 3 т/1г Zr ч, а пропилена 160 кг/1г Zr ч. Открытие эффективного сокатализатора MAO открыло путь металлоценам к промышленному применению.

Метилалюмоксаны – олигомерные соединения, обычно содержащие от 5 до 20 звеньев $-\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, которые в настоящее время получают контролируемым гидролизом триметилалюминия $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Точный состав и структура MAO не совсем ясны. Предлагаемые структуры MAO включают одномерные линейные цепочки (1), циклические (2) и двумерные структуры (3), а также трехмерные кластеры (4):



Механизм "ускоряющего" действия MAO также до конца не ясен. Полагают, что он обусловлен образованием контактной или сольватно разделенной ионной парой, способной легко внедрять молекулу алкена. Схематичное представление механизма полимеризации этилена под действием цирконоцена и MAO приведено на рис. 9.5. Чтобы катализатор работал эффективно, содержание MAO должно быть почти в 1000 раз больше, чем металлоцена.

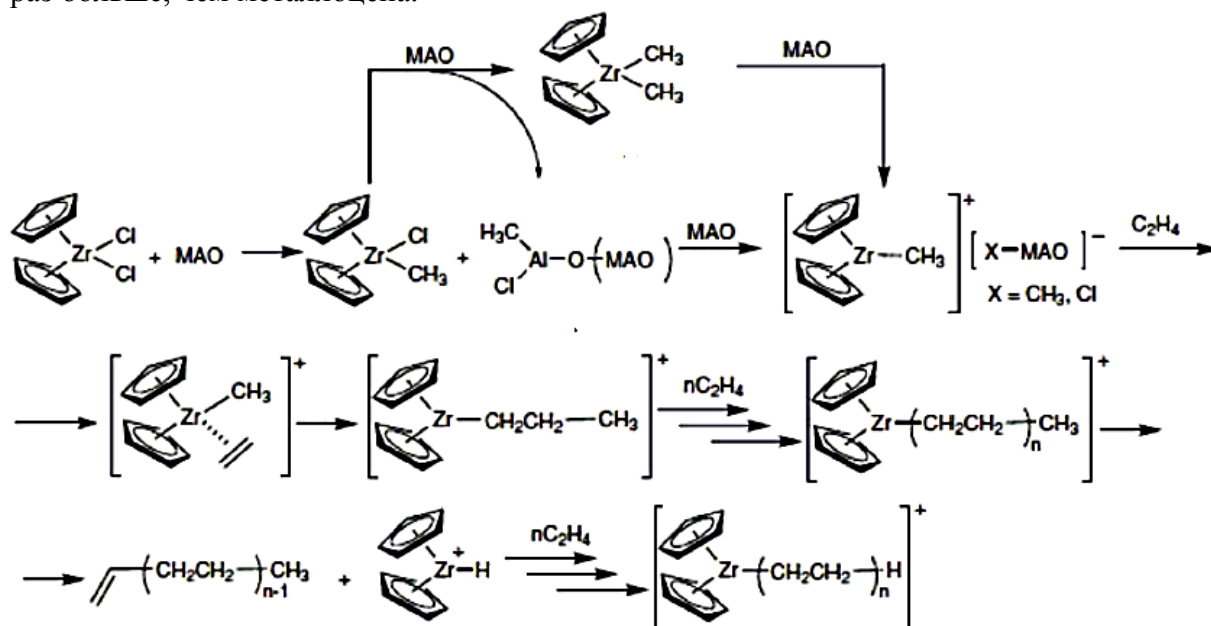


Рисунок 9.5. Схематичное изображение механизма полимеризации этилена под действием цирконоцена и MAO.

Кинетика гомогенной координационно-ионной полимеризации ничем не отличается от стационарной кинетики других гомогенных полимеризационных процессов. Реакция начинается с образования комплекса, далее происходит иницирование и рост цепи. Обрыв цепи чаще всего осуществляется путём гидридного переноса.



Если инициирование протекает быстро, т.е. зарождение цепей определяется скоростью комплексообразования (9.1), то уравнение скорости полимеризации представляется в виде:

$$w_{\text{ПМ}} = (K_1 k_p / k_o) [\text{Zr}] [\text{MAO}] [\text{M}]$$

В противном случае скорость полимеризации зависит от значения двух констант равновесия:

$$w_{\text{ПМ}} = (K_1 K_2 k_p / k_o) [\text{Zr}] [\text{MAO}] [\text{M}]^2$$

Коэффициент полидисперсности полимеров, полученных на металлоценовых катализаторах близок к 2.

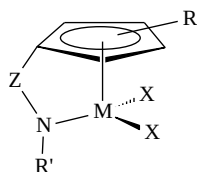
Каталитическая пара металлоцен–МАО оказалась существенно более активной и более избирательной в синтезе стереорегулярных полимеров. Эти катализаторы позволили сузить ММР полимеров. Вместе с тем, металлоценовым катализаторам присущи некоторые недостатки катализаторов Циглера-Натта: узкий круг мономеров, ограниченный углеводородами, крайне ограниченные возможности в сополимеризации. Кроме того, у этих катализаторов есть еще один существенный недостаток – большой расход сокатализатора МАО.

9.4. Координационно-ионная полимеризация на пост-металлоценовых катализаторах

К пост-металлоценам относят монометаллоценовые (с одним циклопентадиенильным лигандом) и неметаллоценовые катализаторы стереоспецифической полимеризации. Разработка этих катализаторов направлена, прежде всего, на осуществление координационно-ионной полимеризации полярных мономеров (содержащих атомы О, N и др.). Кроме того, ведется поиск катализаторов более устойчивых, менее дорогих и более активных, чем металлоцены.

9.4.1. Монометаллоценовые катализаторы

Среди катализаторов этого класса стоит указать на анса-циклопентадиенил-амины общей формулы:



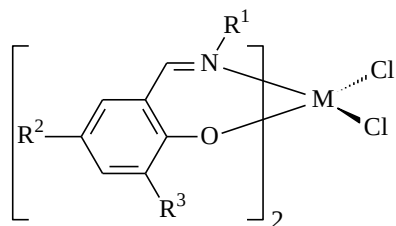
В их структуре роль координирующего металла М обычно выполняет титан или цирконий, лигандами Х являются Cl или Alk, заместители R и R' – алкил или арил, группа Z представляет собой –Si(CH₃)₂, –CH₂–CH₂–, –P–Alk, –P–NAlk₂. Как видно из структурной формулы, от традиционных металлоценов они отличаются наличием одного циклопентадиенильного лиганда, а роль второго выполняет азотсодержащий заместитель, который соединен с М лигандом мостиковой группой Z. Такая структура обеспечивает более легкий доступ к "громоздким" мономерам, включая замещенные 1-алкены до C₁₈, норборнен и стирол. Эти катализаторы способны производить с высокой активностью до 10²–10³ т полимера/(моль металла·ч) линейный высокомолекулярный (M_w ~ 10⁵, M_w/M_n ~ 2) ПЭ, высокомолекулярные сополимеры с высшими α-олефинами и

циклоолефинами, стереорегулярный ПП (изо- и синдиотактический). Они отличаются высокой термостойкостью, но чувствительны к примесям.

Комплексы других металлов, например, V, Cr, Co, Ni оказались менее эффективными с точки зрения производительности катализатора и наличия побочных реакций, приводящих к появлению разветвлений в полимеризации этилена. Поэтому применение нашли только комплексы с вынужденной геометрией на основе моноциклопентадиенильных соединений титана и циркония, приведенные выше.

9.4.2. Феноксииминовые катализаторы

Бисфеноксииминовые катализаторы (катализаторы Фуджиты, FI-catalysts) стереоспецифической полимеризации, открытые в 2001г., представляют собой особое семейство катализаторов полимеризации олефинов нового поколения. Они имеют существенно более высокую активность, чем металлоцены. Их общую формулу можно представить следующим образом:



где M – Zr, Ti, V, Hf; R¹, R², R³ – H, линейный, разветвленный или циклический алкил.

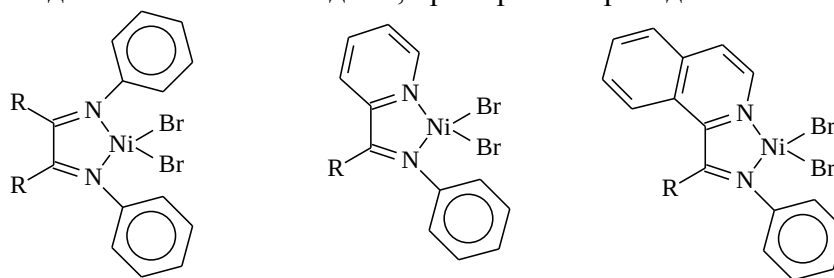
Так же, как и металлоценовые катализаторы их используют вместе с активатором – МАО. Наибольший интерес катализаторы Фуджиты представляют

- как самые активные катализаторы полимеризации этилена. Циркониевый катализатор Фуджиты показал рекордную производительность 519 т ПЭ/(1 моль Zr·ч) (время полимеризации 5 мин);

- как агенты синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ (M_w до 5×10^6 при $M_w/M_n = 1.1 - 2.5$) и сополимера этилена с пропиленом с M_w до 10×10^6 .

9.4.3. Бисиминовые комплексы Ni и Pd

Высокая оксофильность металлоценов на основе металлов 4-ой группы Zr, Ti и Hf препятствует их использованию при полимеризации кислород-содержащих мономеров. Решить эту проблему пытались с помощью катализаторов 10-й группы на основе Ni и Pd с объемными α-дииминовыми лигандами, примеры которых даны ниже:



Их отличает способность эффективно стабилизировать металлоорганические соединения, высокая стерическая затрудненность, возможность варьировать электронные и стерические свойства, меняя заместители в арильных кольцах, они активны в полимеризации этилена, стирола, норборнена, α-олефинов и сополимеризации этилена с α-олефинами и полярными мономерами.

Бисиминовые комплексы никеля необходимо активировать переводом в катионную форму. Активаторами являются МАО или соединения бора. Аналогичные комплексы палладия менее активны и приводят к образованию разветвленного аморфного ПЭ, но способны катализировать сополимеризацию этилена с α-олефинами

и полярными мономерами (МА, винилметилкетон). В сополимеризации активность уменьшается, ММ также уменьшается и ММР сужается.

Основное достоинство этих катализаторов состоит в том, что они позволяют проводить сополимеризацию олефинов с акрилатами. Механизм сополимеризации этилена с метилакрилатом включает 2,1-внедрение мономера с образованием промежуточного циклического аддукта, за которым следует внедрение этилена (рис. 9.6). Продукт этого процесса – разветвленный сополимер с максимальным содержанием акрилата 2 – 12%, с разветвлением примерно в каждом десятом атоме С. Однако после присоединения акрилатного звена дальнейший рост цепи в этом направлении прекращается. Достоинство этого метода в том, что последующая химическая модификация сополимера позволяет получать функциональный разветвленный ПЭ.

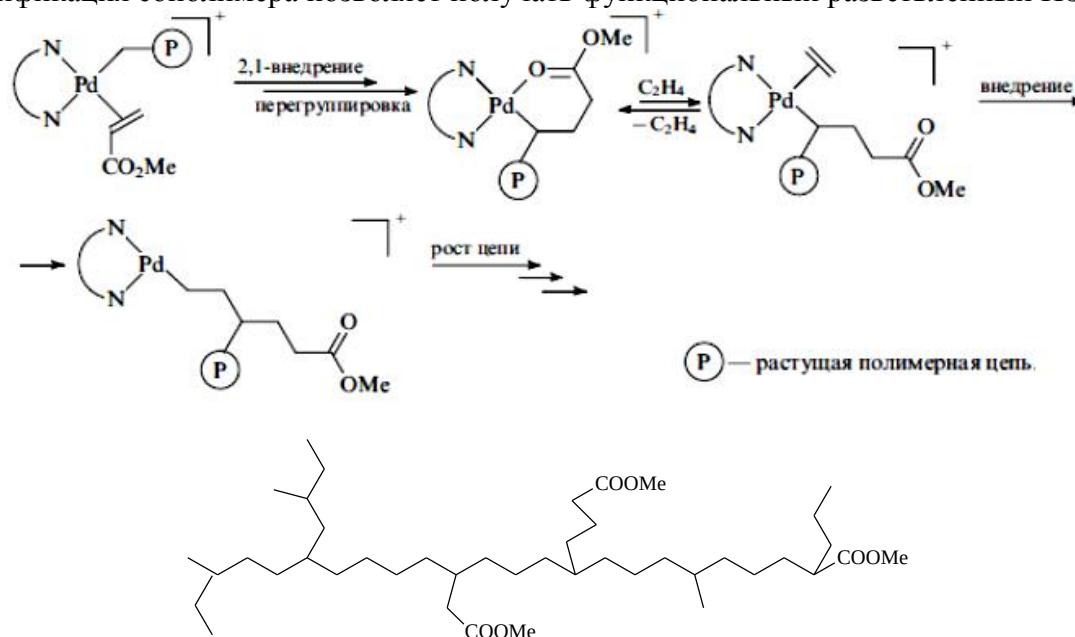


Рисунок 9.6. Схематичное изображение механизма сополимеризации этилена с метилакрилатом под действием бисиминового комплекса палладия и структура образующегося полимера.

Преобладающим состоянием катализатора на основе Pd или Ni является алкилэтиленовый комплекс (рис. 9.7). Лимитирующая стадия – это внедрение этилена в комплекс, поэтому скорость роста имеет нулевой порядок по этилену. Энергетический барьер для внедрения этилена для Pd на 3 – 5 ккал/моль выше, чем в случае Ni, что приводит к разной активности комплексов в полимеризации. Однако за внедрением этилена может происходить β-элиминирование атома водорода и образование алкенилгидридного комплекса. В его координационной сфере может происходить повторное 2,1-присоединение координированного олефина, что приводит к появлению разветвлений в цепи (рис. 9.7).

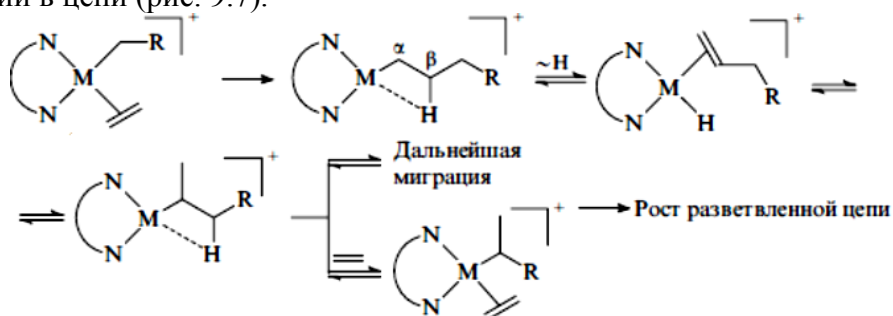


Рисунок 9.7. Схематичное представление механизма образования разветвленного ПЭ.

В остальных отношениях бисиминовые катализаторы уступают металлоценам: ПЭ, как уже упоминалось, имеет разветвленное строение, ПП содержит звенья голова-хвост и голова-голова. Азотсодержащие мономеры ингибируют полимеризацию.

9.4.4. Катализаторы стереоспецифической полимеризации акриловых и метакриловых мономеров.

Осуществление стереоспецифической полимеризации алкилметакрилатных мономеров стало возможным благодаря открытию катализаторов на основе лантанидов (Sm, Y, Yb). В качестве примера рассмотрим стереоспецифическую полимеризацию ММА на самароценовом комплексе. Полимеризация начинается со специфической σ -координации кислородного атома молекулы мономера на гидриде самароцена. Затем координируется вторая молекула мономера и происходит раскрытие двойной связи. Дальнейший рост цепи происходит путем специфической координации последнего звена ПММА и новой молекулы ММА (рис. 9.8).

Таким образом, у данного процесса есть принципиальное отличие от полимеризации олефинов на цирконоценах. Координация идет не по двойной $C=C$ связи (π -координация), а по атому кислорода (σ -координация).

Описанный выше катализатор позволяет получать ПММА с долей синдио-триад от 80% при комнатной температуре до 95% при -95°C .

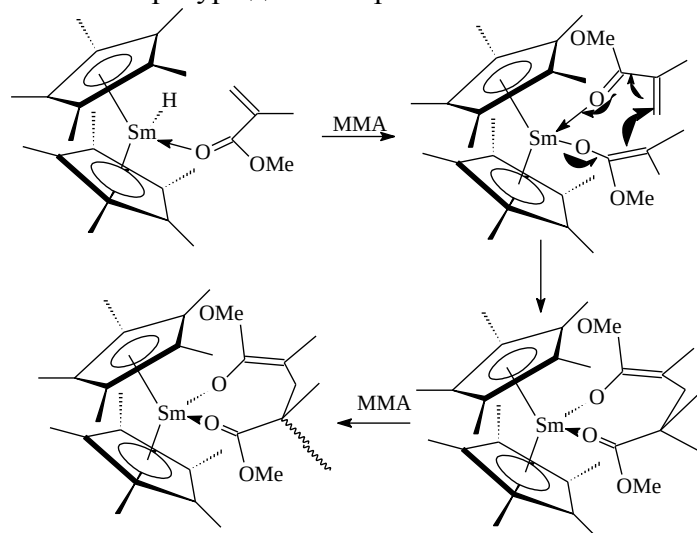
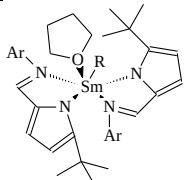


Рисунок 9.8. Схематичное представление механизма полимеризации ММА на самароценовом комплексе.

Замена металлоценовых комплексов лантанидов на бисиминовые дает возможность получать изотактический ПММА (табл. 9.18). Цирконоценовые комплексы также позволяют получать изотактический ПММА, однако они по производительности и стереоконтролю заметно уступают комплексам самария.

Таблица 9.18. Характеристики ПММА, полученного на самариевых катализаторах

катализатор	T, °C	производительность, моль мономера/моль катализатора·ч	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	доля триад, %
	-95	14	190	1.05	(rr)=95%
	-78	27	82	1.04	(rr)=93%
	0	500	58	1.02	(rr)=82%
	25	500	57	1.03	(rr)=80%
	40	500	55	1.03	(rr)=77%

	0	250	160	1.4	(mm)=98%
---	---	-----	-----	-----	----------

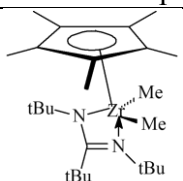
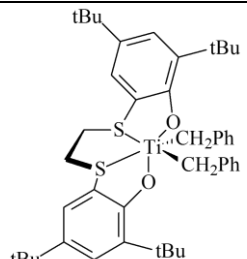
Задача осуществления стереоспецифической полимеризации алкилакрилатов – еще более сложная в силу высокой активности мономеров. Скорость полимеризации акрилатов в аналогичных условиях намного превосходит скорость полимеризации метакрилатов, в результате происходит полная или почти полная потеря стереоконтроля. В отличие от (мет)акрилатов (мет)акриламиды полимеризуются с высоким уровнем стереоконтроля даже на обычных цироконоценовых катализаторах.

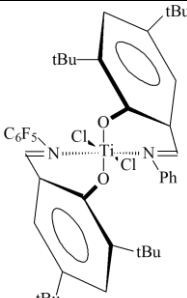
9.4.5. Живая стереоспецифическая полимеризация

Желание осуществить живую стереоспецифическую полимеризацию, так чтобы одновременно контролировать и молекулярно-массовые характеристики, и пространственное строение полимерной цепи у химиков существовало давно. Однако оно реализовалось только после открытия металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов. До этого предпринимались многочисленные попытки осуществить контролируемую радикальную полимеризацию со стереоконтролем, для чего использовали те же приемы, которые описаны в главе 9.1. Однако они не дали желаемых результатов.

Полимеризация на металлоценовых катализаторах при низких температурах в некоторых системах идет практически безобрывно. Для этого оказались эффективными добавки фторированных трифенилборанов $B(C_6F_5)_3$ в сочетании с сокатализатором $Al(Oct)_3$. Наибольшим потенциалом для осуществления живой полимеризации обладают постметаллоценовые катализаторы. Многие анса-циклопентадиенил–амидные, феноксииминовые и родственные им катализаторы реализуют живую стереоспецифическую полимеризацию пропилена и других α -олефинов. В настоящее время таких каталитических систем уже известно достаточно много. Некоторые примеры приведены в табл. 9.19.

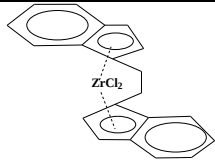
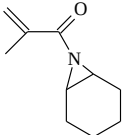
Таблица 9.19. Характеристики живых стереорегулярных полимеров, полученных на пост-металлоценовых катализаторах

катализатор	мономер	$M_n \times 10^3$	M_w/M_n	тактичность
	гексен-1	100	1.03 – 1.13	(mmmm)=95%
	стирол	18–100	1.08 – 1.27	(mm)=95%

	пропилен	70	1.16	(rrrr)=91%
---	----------	----	------	------------

Полимеризация MMA под действием самароценов также протекает по живому механизму. M_n определяется соотношением $[MMA]_0/[Sm]_0$. Интересно, что живой характер полимеризации не зависит от температуры и реализуется в интервале от -95 до $+40$ °C, но стереорегулярность полимера резко падает с ростом температуры (табл. 9.18). Легко протекает живая стереоспецифическая полимеризация (мет)акриламидов под действием цирконоценовых катализаторов (табл. 9.20).

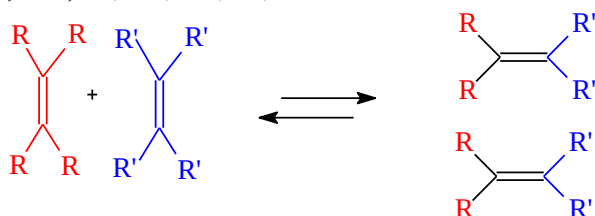
Таблица 9.20. Характеристики поли(мет)акриламидов, полученных на цирконоценовом катализаторе.

катализатор	мономер	производительность, моль мономера/моль катализатора ч	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	доля mm триад, %
	акриламид	>6000	13	1.02	>99
	метакриламид	162	22	1.01	
		94	25	1.02	

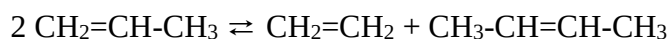
Подобного рода систем с одновременным контролем ММ и стерических параметров полимеров с каждым годом открывается все больше. Приведенные здесь примеры были выбраны абсолютно случайно, чтобы продемонстрировать факты такой возможности. Говорить же о каких-либо закономерностях этих процессов еще преждевременно. Это задача будущего.

Глава 10. Метатезисная полимеризация

Реакция метатезиса замещенных олефинов была открыта шесть десятилетий назад Андерсоном и Мерклингом. Она выглядит как обмен радикалов у двойной связи алкенов под действием катализаторов – металл-алкилиденов (карбенов переходных металлов), в основном, Mo, W, Re, Rh, Ti, Ta.



В 1967 году Кальдерон назвал перераспределение двойных связей олефиновым метатезисом, от греческого слова “μεταθεσις”, что означает изменение положения. В реакции не обязательно участвуют два олефина, это может быть один несимметричный олефин, например из пропилена образуется смесь этилен : пропилен : бутилен в равновесном соотношении 1:2:1.

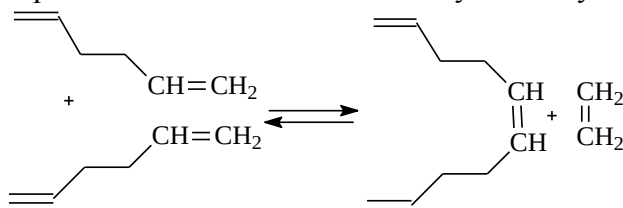


Общепринятый механизм метатезиса олефинов под действием металлалкилидена был предложен Шовеном в 1970г. Согласно этому механизму, метатезис олефинов протекает через образование промежуточного цикла из трех атомов углерода и атома металла катализатора.

Реакция метатезиса нашла применение в двух типах полимеризации – в полимеризации с диспропорционированием диенов и в полимеризации с раскрытием цикла циклических олефинов.

10.1. Метатезисная полимеризации с диспропорционированием диенов

Нетрудно сообразить, что если вместо двух олефинов взять диен, то в тех же условиях метатезисной реакции пойдет "сшивание" двух молекул диена:



Далее димер может "сшиться" со следующей молекулой диена или с другим димером и получится соответственно тример или тетрамер и т.д. В результате пойдет ступенчатая полимеризация с образованием полимера, содержащего виниловые связи в цепи. Такой процесс в английской литературе получил название ADMET (acyclic diene metathesis) полимеризации.

Этот процесс во многом напоминает поликонденсацию, поскольку идет с выделением низкомолекулярного продукта (этилена) и протекает по ступенчатому механизму, а ММ полимера описывается теми же законами; и в литературе часто называется поликонденсацией. Но если считать главным признаком поликонденсации – взаимодействие функциональных групп, а полимеризации – цепной механизм, при котором происходит взаимодействие мономера с активным центром, то рассматриваемый процесс несомненно, является полимеризацией, точнее – олигомеризацией, поскольку продуктами реакции являются ди-, три-, тетра-меры и другие олигомерные молекулы.

Основным недостатком метатезисной полимеризации диенов является ее равновесный характер. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону полимеризации, образующийся этилен удаляют. Однако у этого процесса есть существенный недостаток, который устранить невозможно – реакция метатезиса может идти не только по концевым двойным связям, но и по внутренним, что приводит к деполимеризации и уширению ММР. Кроме того возможна внутримолекулярная реакция метатезиса с образованием циклических молекул. В ходе указанных реакций стерический контроль отсутствует и могут формироваться цис- и транс-изомеры. Все это весьма ограничивает синтетические возможности данного процесса.

10.2. Метатезисная полимеризации с раскрытием цикла

Полимеризация циклоолефинов может происходить по двум направлениям (рис. 9.9): (а) с раскрытием цикла (метатезисная полимеризация) и (б) с раскрытием кратной С=С связи (аддитивная полимеризация).

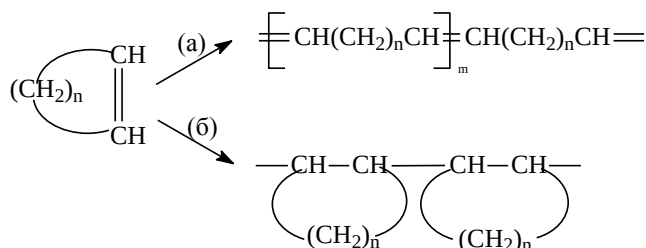


Рисунок 9.9. Два пути полимеризации циклических олефинов.

Пути (а) и (б) приводят к разным продуктам, которые сильно будут различаться по свойствам. Первые будут эластомерами, а вторые – пластиками. Интересно, что инициаторами метатезисной и аддитивной полимеризации могут быть системы типа Циглера–Натта, например, $\text{TiCl}_4 - \text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$. При этом направление реакции зависит от строения катализатора и соотношения в нем компонентов: в случае, если $\text{Al} : \text{Li} > 1$ реализуется метатезисная полимеризация, а при $\text{Al} : \text{Li} < 1$ – аддитивная полимеризация.

В общем случае метатезисная полимеризация обратима, поэтому для ее проведения стоит использовать высокую концентрацию мономера, чтобы достичь высокого выхода полимера. Движущая сила метатезисной полимеризации – раскрытие напряженного цикла, т.е. энтальпийный выигрыш. Поэтому в метатезисную полимеризацию вовлекаются циклические олефины с напряженным циклом (циклобутен, циклопентен, норборнен и их производные). Их полимеризация протекает до глубоких конверсий, а деполимеризация не характерна. Исключение составляет циклогексен – малая напряженность цикла, малый выигрыш в энтальпии.

В общем виде механизм метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP, ring-opening metathesis polymerization) можно представить следующим образом (рис. 9.10).

На стадии инициирования циклоолефин координируется на атоме металла металлокарбена, после чего происходит [2+2]-циклоприсоединение, сопровождающееся раскрытием π -связи мономера и образованием металлоциклобутанового интермедиата. При распаде последнего образуется новый карбен, который затем участвует в стадии роста цепи. Растущий центр может существовать либо в форме металлциклобутана, либо в форме металлокарбена в зависимости от природы переходного металла, лигандов и условий реакции. Обрыв происходит при добавлении реагента, способного образовывать неактивный металлокарбен.

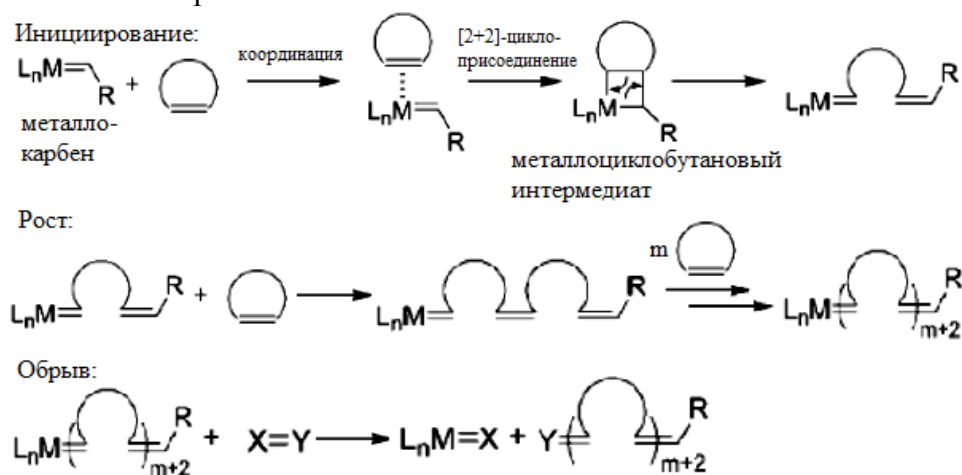


Рисунок 9.10. Схема механизма метатезисной полимеризации с раскрытием цикла.

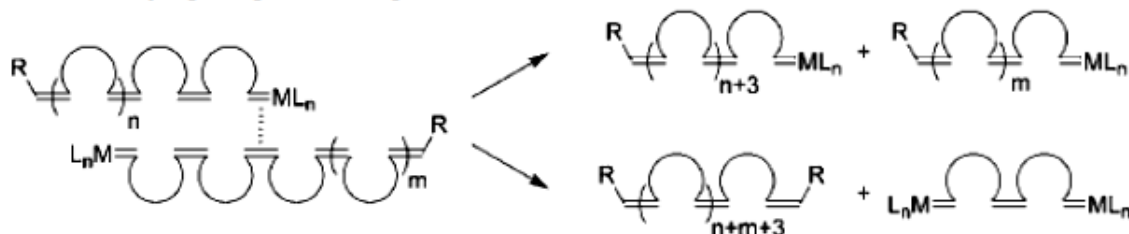
Механизм метатезиса впервые предложил в 1971 г. французский ученый Ив Шовен. В дальнейшем работы Шрока подтвердили достоверность механизма Шовена, который остается до сих пор в качестве общепринятого. Ведущими учеными, сыгравшими большую роль в развитии и распространении метода метатезиса в химии стали Шрок и Граббс, которые вместе с Шовеном в 2005 г. были удостоены Нобелевской премии в области химии «За вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе».

Как видно из схемы метатезисной полимеризации, принципиальное ее отличие от координационно-ионной полимеризации состоит в том, что комплекс металла встраивается в структуру макромолекулы (поэтому правильно его называть не катализатор, а инициатор). Следовательно, использовать инициатор можно только однократно. Чтобы регенерировать комплекс металла, разработаны специальные ограничители цепи $X=Y$ (рис. 9.10). В качестве таковых для полимеризации на Ru-

комплексах обычно используют $\text{EtOCH}=\text{CH}_2$, который дает комплекс $\text{LRu}=\text{CHOEt}$ и полимер с концевой группой $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Для Mo-катализаторов в этих целях применяют бензальдегид с образованием комплекса $\text{LMo}=\text{O}$ и полимера с концевой группой $-\text{CH}=\text{CHPh}$.

Побочные реакции в метатезисной полимеризации включают реакции передачи цепи на полимер (рис. 9.11).

Межмолекулярная реакция передачи цепи:



Внутримолекулярная реакция передачи цепи:

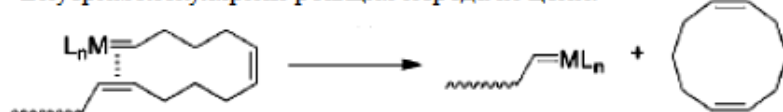


Рисунок 9.11. Побочные реакции ограничения цепи метатезисной полимеризации

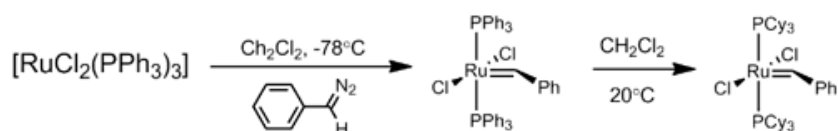
В случае межмолекулярной передачи цепи происходит образование новых макромолекул разной молекулярной массы, а внутримолекулярной – уменьшение ММ полимера и образование циклического олефина. Такая циклизация предпочтительна в разбавленных растворах мономеров и при высоких температурах, поэтому метатезисную полимеризацию предпочитают проводить при высокой концентрации мономера и пониженных температурах.

Инициаторы метатезисной полимеризации можно условно поделить на две группы. К первой группе относятся соединения, образующие металлокарбены *in situ* под действием активатора: соли и оксиды переходных металлов, активируемые элементоорганическими соединениями. Ко второй группе – однокомпонентные системы – металл-алкилиденные комплексы $\text{M}=\text{CR}(\text{R}')$. Они стабильны, активны, толерантны к функциональным группам и способны вести живую полимеризацию циклоолефинов. Требования к инициаторам живой метатезисной полимеризации можно сформулировать следующим образом:

- 1) должны обеспечить быстрое иницирование;
- 2) не должны участвовать в реакциях передачи и обрыва цепи;
- 3) должны легко подвергаться модификации и взаимодействовать с доступными агентами обрыва с целью получения требуемых концевых функциональных групп полимера;
- 4) должны растворяться в подходящих органических растворителях (в ряде случаев в водных средах);
- 5) для практического применения они должны быть стабильными, устойчивыми к влаге, кислороду воздуха и типичным функциональным группам органических соединений.

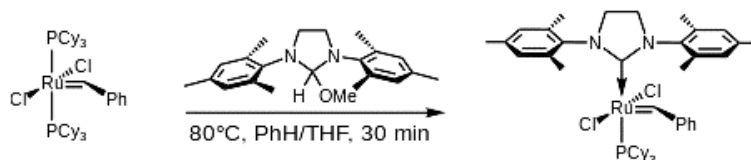
В качестве инициаторов метатезисной полимеризации обычно используют соединения W, Mo и Ru, реже – соединения Ti, Ta. К наиболее известным и используемым инициаторам метатезисной полимеризации относят катализаторы Граббса 1 – 3 поколения и катализатор Шрока:

Катализатор Граббса 1го поколения

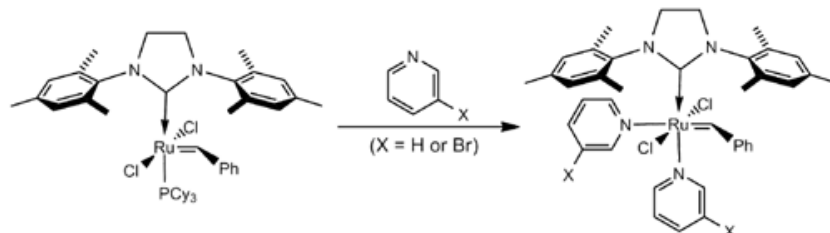


Сy - циклогексил

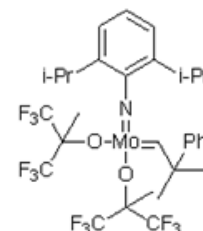
Катализатор Граббса 2го поколения



Катализатор Граббса 3го поколения



Катализатор Широка



Метатезисная полимеризация с участием катализаторов Широка и Граббса протекает в большинстве случаев безобрывно и подчиняется законам живых цепей: M_n полимера линейно растет с конверсией и ММР узкое ($M_w/M_n < 1.15$) (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Дисперсность по ММ продуктов метатезисной полимеризации норборненов

инициатор	мономер	M_w/M_n	инициатор	мономер	M_w/M_n
		1.04-1.07			1.09
		1.04-1.07			1.04-1.06
		1.11-1.19			1.05-1.07
		1.06-1.07			

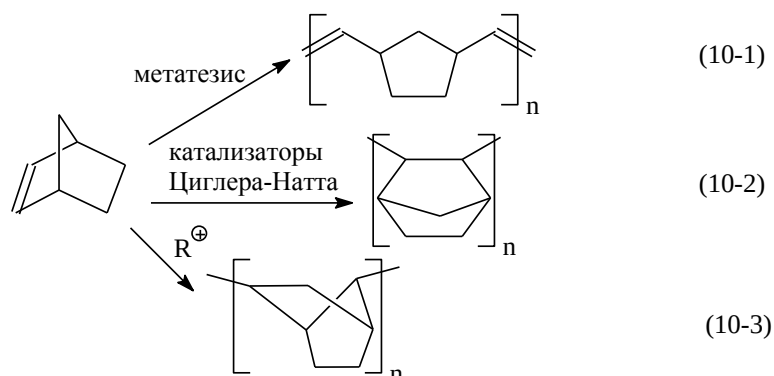
Как и все комплексы переходных металлов, карбеновые комплексы проявляют активность в отношении не только двойных связей, но и различных функциональных групп. Однако эта активность существенно зависит от природы металла (табл. 10.2). Так, комплексы рутения предпочтительно реагируют с олефинами в любых условиях и могут быть использованы для реакций метатезиса даже в водных средах, тогда как комплексы титана, вольфрама, тантала чувствительны почти ко всем функциональным группам.

Таблица 10.2. Активность карбеновых комплексов по отношению к химическим соединениям

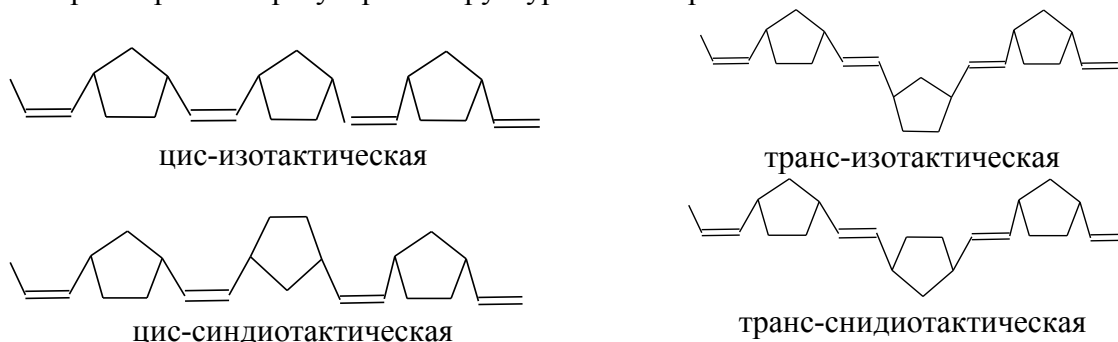
Ti, Ta	W	Mo	Ru	активность ↑
спирты, вода	спирты, вода	спирты, вода	олефины	
кислоты	кислоты	кислоты	спирты, вода	
альдегиды	альдегиды	альдегиды	кислоты	
кетоны	кетоны	олефины	альдегиды	
эфиры, амиды	олефины	кетоны	кетоны	
олефины	эфиры, амиды	эфиры, амиды	эфиры, амиды	

В полимеризации по механизму метатезиса могут участвовать би- и трициклические непредельные соединения, примером которых служит норборнен (бицикло[2.2.1]гептен-2). Именно с него началась метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. В 1960 г. группа химиков компании Dupon сообщила о необычном механизме полимеризации норборнена под действием каталитической системы на основе литий-алюмотетрагептила и четыреххлористого титана. Учеными было отмечено, что по большей части полимер содержит циклопентановые фрагменты, соединенные $-\text{CH}=\text{CH}-$ группами (10-1).

Норборнен интересен тем, что продукты его полимеризации принципиально различаются в зависимости от механизма процесса. По механизму метатезиса реакция идет с раскрытием непредельного цикла; в полимеризации на катализаторах Циглера-Натта структура циклов не затрагивается, а реализуется раскрытие двойной связи (10-2); в катионной полимеризации также протекает виниловая полимеризация, но происходит изомеризация циклов (10-3):

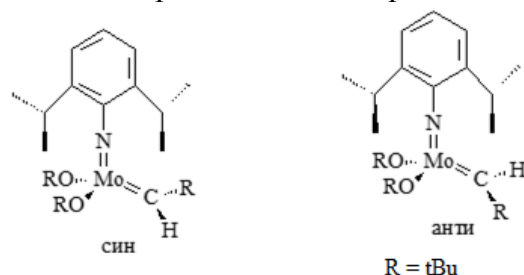


Для метатезисной полимеризации норборнена с раскрытием цикла, существует два типа изомерии: цис/транс и изо/синдио; соответственно возможно образование четырех вариантов регулярной структуры полимера:



Распределение конфигурации зависит от типа растворителя, катализатора и концентрации реагирующих веществ.

Катализаторы Шрока на основе Mo характеризуются максимальным стереоспецифическим эффектом в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Так приведенный ниже инициатор в син-конфигурации производит цис-полимер, а в анти-конфигурации – транс-полимер с долей цис- и транс звеньев >98%, соответственно.

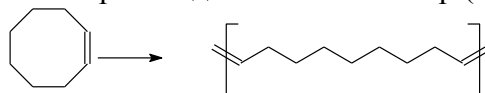


Катализаторы Шрока обладают весьма высокой активностью, но они не стабильны и быстро дезактивируются при наличии воды и кислорода. Помимо этого они не устойчивы по отношению к функциональным группам в мономере.

Более устойчивыми и универсальными являются "катализаторы Граббса" на основе Ru. Среди инициаторов метатезисной полимеризации комплексы рутения наименее оксофильны, что делает их стабильными по отношению ко многим полярным группам. Они способны инициировать полимеризацию в водной и кислой средах и в присутствии кислорода.

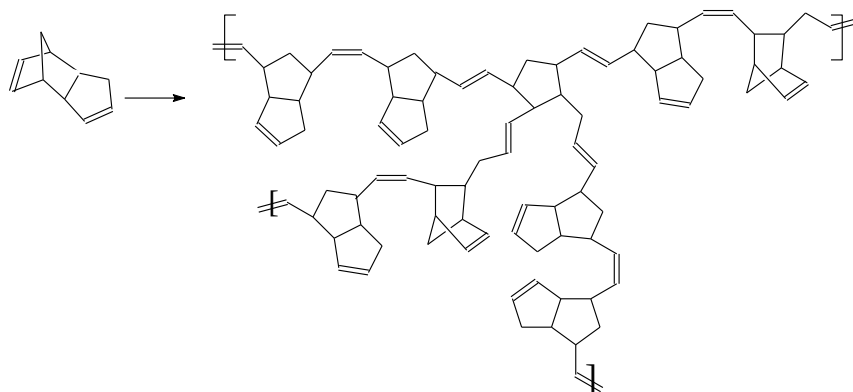
Метатезисная полимеризация нашла применение в промышленном синтезе полимеров. Одним из самых крупнотоннажных (5000 т/г) продуктов метатезисной полимеризации является полинорборнен (Norsorex®). Он представляет собой термопластичный материал с температурой плавления от 170 до 205°C. Вулканизаты этого полимера обладают удивительно высокой прочностью на разрыв и ведут себя подобно эластомерам с высокодинамичным затуханием. Это свойство является основной причиной их использования в шумо- и звукопоглощающих материалах.

С 1980 года Degussa AG производит полиоктенамер (полициклооктен):



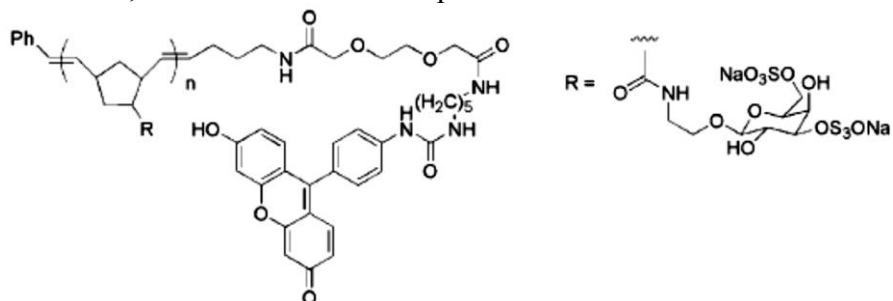
Содержание транс-двойных связей в полимере составляет 80 %, степень кристалличности – 30 %. Полимер используется при создании битумной композиции для модификации асфальта, как сшиватель в шинной промышленности и в других целях.

Еще одним мономером, применяемым в промышленном производстве полимеров по механизму метатезиса, служит побочный продукт парового пиролиза углеводородного сырья в процессе получения этилена и пропилена – эндо-дициклопентадиен. Он может полимеризоваться по двум путям: 1) с раскрытием наиболее напряженного норборненового кольца и 2) менее напряженного циклопентенового:



В результате получается разветвленный полимер – прочный, жесткий термореактивный с превосходной ударной вязкостью.

Одной из областей, в которой полимеры, полученные живой метатезисной полимеризацией, нашли свое применение, является биомедицина. Это, главным образом, полимеры норборнена, которые часто модифицируют углеводами, пептидами, нуклеиновыми кислотами, а также лекарствами и полимерными конъюгатами и испытывают в приложениях по предотвращению агглютинации клеток, разработке новых антибиотиков, систем доставки лекарств:



Функциональные полинорборнены используют также для проведения органических реакций, выделения и очистки продуктов реакций. Например, полинорборнен с фосфонатной группой способен набухать в органических растворителях. В щелочной среде он превращает альдегиды в α,β -ненасыщенные эфиры и нитрилы с высоким выходом и чистотой. После реакции гель отфильтровывают, а растворитель упаривают:

