

УДК 541.64:546.262

## ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА<sup>1</sup>

© 2001 г. Г. П. Белов

*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Обзор дает общее представление об истории и современном состоянии в области синтеза чередующихся сополимеров линейных и циклических олефинов, различных виниловых мономеров, линейных и циклических диенов, алленов и функциональных производных этих мономеров с монооксидом углерода под действием преимущественно бидентантных  $P^{\wedge}P$ ,  $P^{\wedge}N$  и  $N^{\wedge}N$  палладиевых комплексов. Рассмотрены особенности синтеза этих сополимеров, влияние различных условий на скорость сополимеризации, ММ и структуру образующегося сополимера, механизм сополимеризации, природа каталитических активных частиц. Описаны свойства алифатических поликетонов на основе тройных чередующихся сополимеров этилен–монооксид углерода–пропилен, представляющих интерес в качестве конструкционных композиционных материалов и матриц для композитов.

### ВВЕДЕНИЕ

История использования монооксида углерода в органическом синтезе началась в 30–40-х годах с разработки крупных промышленных процессов гидроформилирования, карбонилирования, Фишера–Тропша на основе металлокомплексного катализа. Однако вовлечь СО в реакцию сополимеризации, приводящую к образованию высокомолекулярных соединений с хорошим выходом, не удавалось до начала 80-х годов. В последнее десятилетие внимание исследователей ведущих мировых научных центров и фирм, занимающихся разработкой новых перспективных полимеров, обращено на поиск и изучение катализаторов, способных сополимеризовать СО и различные мономеры (олефины, диены и т.д.). При этом образуются строго чередующиеся сополимеры (так называемые поликетоны), представляющие новое поколение функциональных сополимеров, некоторые из них уже нашли применение, и их промышленное производство расширяется. Присутствие СО в строгой последовательности за другим мономерным звеном в сополимерной цепи повышает способность сополимера к фото- и биодеструкции, неограниченно расширяет возможности модифика-

ции сополимеров путем проведения реакций с полимерными цепями и получения олигомерных и полимерных продуктов с новыми свойствами, придает этим полимерам высокие адгезионные свойства.

СО – доступный и сравнительно дешевый мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена. В настоящее время разработаны промышленные процессы получения синтез-газа с высоким содержанием СО и последующим его разделением [1].

### СОПОЛИМЕРЫ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ОЛЕФИНОВ

В обзорах Drent [2] и Белова [3] достаточно подробно проанализированы особенности чередующейся сополимеризации низших олефинов (этилена и пропилена) с СО, возможный механизм реакции, роль бидентантных лигандов и окисляющих промоторов на выход и ММ сополимера, регио- и стереохимический контроль структуры полимерной цепи в случае сополимеризации пропилена и других высших олефинов или виниловых мономеров (например, стирола), а также некоторые физико-химические свойства сополимеров этилена и СО.

Поэтому в настоящем обзоре рассмотрены в основном работы, появившиеся в последние три–четыре года.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33421а).

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru (Белов Геннадий Петрович).

## Сополимеры СО и линейных олефинов

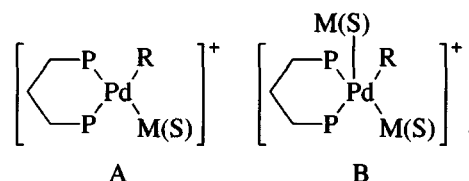
**СО-этилен.** Синтез чередующихся сополимеров СО и этилена был впервые осуществлен под действием элементоорганического соединения –  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  в 1951 г. [4]. Однако в этой работе, как и в последующих вплоть до начала 80-х годов, активность применяемых катализаторов – различных комплексов Ni и Pd была очень низкой. Началу новых интенсивных исследований положено применение Drent [5] в качестве компонентов Pd-катализатора бидентантных фосфорорганических лигандов, вместо обычно использовавшихся ранее монодентантных лигандов, а также кислот с  $\text{p}K_a \leq 2$ .

Немного позже было показано, что в среде уксусной кислоты возможно осуществление чередующейся сополимеризации СО и этилена со скоростью до 1000 г/г Pd ч в присутствии монодентантных фосфорорганических лигандов [6–8]. Новые данные об особенностях сополимеризации СО и этилена в кислой среде приведены в работе [9].

Детальное исследование кинетики сополимеризации СО и этилена на системе  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ –дифосфина–кислоты выполнено в работе [10]. Установлено сложное влияние на скорость реакции не только природы фосфина, кислоты, присутствия окислителя (бензохинона), но и их количества по отношению к ацетату палладия. Недавно китайские исследователи подтвердили эти данные [11]. Кроме того, впервые с привлечением методов EXAFS, спектроскопии УФ-, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{31}\text{P}$ , а также масс-спектрологии [11, 12] изучена и обсуждается природа каталитически активной частицы, ведущей процесс сополимеризации. В частности, установлено, что активным центром является монохелатный комплекс дифосфина и ацетата палладия, который при повышении мольного отношения дифосфин : Pd до 2 и более переходит обратимо в пассивный комплекс, содержащий две молекулы фосфина и не способный вести сополимеризацию. Воздействие на этот комплекс кислорода воздуха сдвигает равновесие в сторону образования каталитически активного монохелатного комплекса палладия. Установлена взаимосвязь между содержанием таких комплексов в каталитической системе и величинами скорости и периода индукции в реакции сополимеризации.

На основе анализа методом ЯМР  $^1\text{H}$  концевых групп поликетона, синтезированного в среде протонных (спирты) и апротонных растворителей, показано, что реакция инициирования осуществляется в этих растворителях внедрением СО и этилена по связи Pd–OR и Pd–H соответственно.

При сополимеризации в среде протонных растворителей, они не только являются реакционной средой, но также участвуют в иницировании и ограничении полимерных цепей и стабилизируют катион Pd(II). Найдено, что наряду с наличием в реакционной зоне каталитически активной  $d^8$  16-электронной четырехкоординированной плоскоквдратной частицы Pd (A), существует и  $d^8$  18-электронная пятикоординированная пирамидальная частица Pd (B).



где R – полимерная цепь, S – растворитель, M – СО или олефин.

В работе [13] методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$ , ГПХ и осмометрии изучены микроструктура и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, определены константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка в интервале  $M = 10^3$ – $10^6$ . Toniolo [14] попытался рассмотреть и описать реакцию сополимеризации СО и этилена в присутствии катализатора  $[(\text{Dppp})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Tso})](\text{TsO})$ , ( $\text{Dppp} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ,  $\text{TsO} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) с позиций одно- и двухцентровой модели. В первом случае, активной частицей является тетракоординированный катион Pd(II), в котором имеется только одно вакантное место для координации мономеров. Во втором случае работает пентакоординированный катион Pd(II), в котором имеются два вакантных места. Во всех случаях другие три вакантных места занимают растущая полимерная цепь и бидентантный лиганд (Dppp). Обе модели вполне удовлетворительно описывают зависимость скорости сополимеризации от давления СО и этилена.

Наряду с применением в качестве бидентантных лигандов различных модификаций  $\text{R}^*\text{P}$ , внимание исследователей было направлено на поиск новых  $\text{R}^*\text{N}$  и  $\text{N}^*\text{N}$  бидентантных лигандов и возможность использования вместо кислот ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  и т.п.) некоторых арил- и фторсодержащих арилборанов или их солей Na и K [15–19]. Недавно [20] было показано, что дикатионные комплексы Pd, содержащие N-гетероциклические карбеновые лиганды общей формулы  $[\text{cis-CH}_2\{\text{N}(\text{H})\text{C} = \text{C}(\text{H})\text{N}(\text{R})\text{C}\}_2\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_2$ ) ведут сополимеризацию этилена и СО со скоростью до 810 г/г Pd ч,

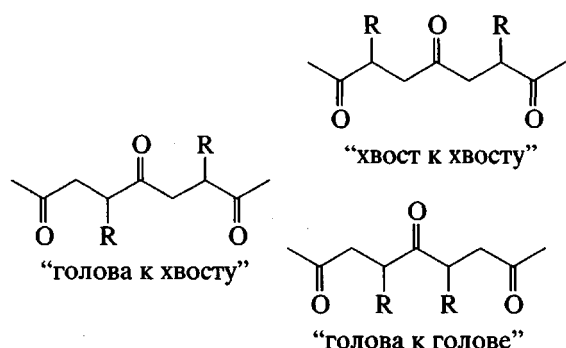
но являются неактивными для сополимеризации СО с пропиленом или стиролом.

Учитывая сравнительно высокую стоимость палладия, неоднократно предпринимали попытки заменить его более дешевым никелем. Известно, что некоторые арильные комплексы Ni(II) могут вести чередующуюся сополимеризацию СО и этилена [21–23], но при этом образуется олигомерный продукт или смесь олигомера и относительно высокомолекулярного сополимера ( $T_{пл} = 240^\circ\text{C}$ ). В 1998 г. появилось сообщение, что комплекс Ni(*o*-толил)(PPh<sub>3</sub>)(T<sub>p</sub><sup>Ph</sup>), где T<sub>p</sub><sup>Ph</sup> – триподальный *трис*-(пиразолил)боратный лиганд, может сополимеризовать СО и этилен до высокомолекулярного продукта ( $T_{пл} = 260^\circ\text{C}$ ,  $M_w = 5770$ ) [24]. Однако скорость сополимеризации при 5°C была низкой – 12 г/г Ni ч.

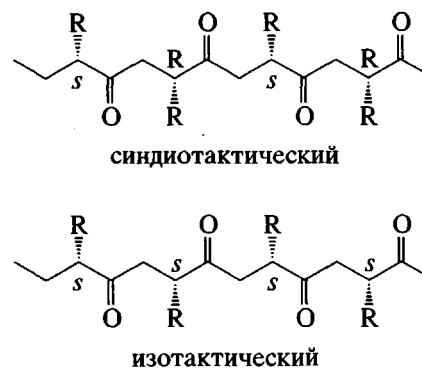
Учитывая, что проведение сополимеризации в среде метанола или другого полярного растворителя вызывает определенные трудности при технологическом оформлении промышленного процесса, уже в начале 90-х годов в патентной литературе появились сообщения о возможности проведения реакции сополимеризации СО и этилена в газовой фазе [25–31]. И хотя первое промышленное производство чередующегося сополимера СО и этилена было осуществлено в растворителе [32], в настоящее время объявлено о разработке пилотной установки для синтеза полиэтиленкетона в газовой фазе [33].

**СО – пропилен, высшие α-олефины.** При замене этилена на пропилен или высшие α-олефины (такие, как стирол и его производные) в реакции сополимеризации с СО надо иметь в виду возможность возникновения трех факторов, которые могут влиять на структуру образующегося сополимера:

региоселективности, обусловленной возможностью присоединения олефина по типу “голова к голове”, “голова к хвосту” и “хвост к хвосту”



тактичности, т.е. образование изо- или синдиотактической структуры



энантиоселективности (изотактический сополимер является хиральным, и поэтому, он может существовать в виде двух энантиомеров: RRRR- и SSSS-).

Consiglio [34] показал, что региорегулярные оптически активные сополимеры СО и пропилена с очень высокой изотактической стереорегулярностью или полностью атактические структуры можно получать изменяя природу дифосфинового лиганда. Например, полностью ароматические лиганды (*s*)-(6,6-диметоксибифенил-2,2-диил)Dpprr, (*s*)-(6,6-диметилбифенил-2,2-диил)Dpprr или (*all-s*)-(R<sub>a</sub>)-(6,6-диметоксибифенил-2,2-диил)(2,5-диметилфосфан) приводят к образованию атактического сополимера; используя стерически затрудненные алкильные заместители при атомах фосфора (изопропил или циклогексил) можно получить изотактический сополимер.

До последнего времени сополимеры СО и пропилена (и высших α-олефинов), независимо от применяемых каталитических систем на основе Pd-комплексов, представляли собой сравнительно низкомолекулярные продукты ( $M_w < 5 \times 10^4$ ) [2, 3]. В обзоре Rieger [35] обобщены успешные исследования его группы по синтезу и различным физико-химическим и прочностным свойствам достаточно высокомолекулярных сополимеров СО-пропилен ( $M_w$  до  $2.7 \times 10^5$ ), СО-высшие α-олефины ( $M_w$  до  $2.9 \times 10^4$ ) и тройных сополимеров этилен-СО-пропилен. Этого удалось достичь благодаря строгому контролю содержания метанола или воды в реакционной зоне. Позднее [36] было сообщено о сополимерах СО-пропилен с  $M_w = 43.2 \times 10^4$ . При этом отмечали, что  $T_{пл}$  указанных сополимеров увеличивается с ростом ММ ( $T_{пл} = 50-52^\circ\text{C}$  для  $M_w = 10.0 \times 10^4$  и  $T_{пл} = 83^\circ\text{C}$  для  $M_w = 43.2 \times 10^4$ ). Особо следует отметить, что высокомолекулярные сополимеры (двойные СО-пропилен и тройные этилен-СО-пропилен, имеющие со-

став  $C_2H_4CO : C_3H_6CO = 1 : 1$ ), обладают высокой эластичностью и по своим механическим свойствам подобны ПВХ, а по барьерным (проницаемости  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$ ) занимают промежуточное положение между ПЭВП и ПВХ. По проницаемости влаги эти сополимеры близки к ПУ. С повышением длины цепи в  $\alpha$ -олефине температура стеклования  $T_g$  понижается с  $25^\circ C$  (для сополимера СО-пропилен) до  $-60^\circ C$  (для сополимера додецен-1-СО), а контактный угол смачивания повышается с  $65$  до  $110^\circ$  (для сополимера октен-1-СО) и в дальнейшем (с более высшим  $\alpha$ -олефином, чем октен-1) практически не изменяется.

Несомненный интерес и перспективу имеют исследования чередующейся сополимеризации олефинов (и других мономеров) с СО в водной среде. Первое сообщение о такой возможности появилось в 1994 г. [37]: в качестве катализатора в этой работе использовали комплексы  $[(Dppp)Pd(CH_3CN)_2](BF_4)_2$  с сульфонированными бидентантными лигандами  $Dppp-SO_3K$  и  $Phen-SO_3Na$ , где Phen – фенантролин. Были получены двойные сополимеры СО-этилен и СО-пропилен, а также тройные сополимеры этилен-СО-пропилен. Скорость сополимеризации была существенно ниже (всего лишь 22 и 4 г/г Pd ч), чем при синтезе этих сополимеров в среде метанола [2]. Недавно появились работы Sheldon [38, 39], в которых показано, что при применении водорастворимого дифосфинового лиганда  $Dppp-(SO_3Na)_4$  и  $[Pd(TsO)_2(CH_3CN)_2]$  удалось синтезировать сополимер СО и этилена в водной фазе при  $90^\circ C$  со скоростью до 4 кг/г Pd ч и  $M = (6-8) \times 10^3$ . Скорость реакции сополимеризации СО и пропилен была в  $\sim 10$  раз ниже и при этом образовывался низкомолекулярный маслообразный соолигомер.

Sen [40] сообщил, что в отсутствие растворителя на катализаторе  $[Pd(Dppp)(CH_3CN)(CH_3)](BF_4)$  можно получить сополимер СО и пропилен с  $M = 8.0 \times 10^5$ . При этом скорость сополимеризации сопоставима со скоростью в среде метанола.

Достаточно активно изучают различные свойства алифатических поликетонов. Пиролиз при  $550^\circ C$  и термораспад сополимера этилена и СО при  $350$  и  $400^\circ C$  исследован в работе [41]. Высказано предположение, что термораспад сополимера начинается в аморфных областях с выделением воды и появлением окрашивания полимера вследствие протекания реакций внутримолекулярной конденсации с образованием циклопентано-

вых и фурановых структур в цепях, а также реакциями сшивки цепей. Термостарение сополимера в среде аргона в отсутствие света при  $150-230^\circ C$  было изучено в работе [42].

Методом ТГА исследовано влияние остатков Pd-катализатора на потерю массы сополимера как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода [43]. Установлено, что следы палладия не влияют на температуру начала термораспада в присутствии кислорода, но температура сгорания линейно возрастает с содержанием палладия в сополимере. В инертной атмосфере интенсивность термораспада увеличивается только до  $300^\circ C$ , а затем уменьшается с ростом содержания палладия. Реакции сшивки в сополимере протекают активнее при повышении содержания остатков палладия в сополимере.

При исследовании неингибированного окисления сополимеров этилен-СО (в интервале  $170-200^\circ C$ ) и пропилен-СО (в интервале  $80-180^\circ C$ ) установлено, что закономерности окисления этих сополимеров сильно отличаются и имеют сложный характер [44, 45]. Кинетика поглощения кислорода в ходе окисления первого сополимера характеризуется двумя четко выраженными стационарными участками с энергиями активации 203 и 133 кДж/моль. Для второго сополимера при температурах выше  $140^\circ C$  скорость начинает понижаться с температурой (отрицательный температурный коэффициент) с кажущейся энергией активации  $-59$  кДж/моль. Механизм этого явления связан с переходом “стандартного” механизма окисления ( $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$ ;  $RO_2^\cdot + RH \rightarrow ROOH + R^\cdot$ ) к механизму, существенную роль в котором играет распад радикала  $RO_2^\cdot$  ( $RO_2^\cdot \rightarrow R_1^\cdot + \text{продукты}$ ).

Изучены реакции образования свободных радикалов при фотолизе и  $\gamma$ -радиолизе сополимера СО и этилена и их термические и химические превращения в постэффекте при повышении температуры облучения при 77 К [46]. Основным процессом фотолиза являются разрывы полимерной цепи с образованием алкильных и ацильных радикалов с квантовым выходом  $\phi_R = 2 \times 10^{-4}$  при 77 К и  $\phi_R = 2 \times 10^{-3}$  при 300 К. Основные продукты фотолиза сополимера при 300 К – этан, этилен, СО. В процессе радиолиза сополимера при 77 К обра-

зуются такие же, как и при фотолизе, концевые алкильные радикалы  $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  и ион-радикалы  $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{O}-\text{CH}_2-$ . Доля последних при дозе  $\leq 50$  кГр составляет около 50% всех парамагнитных центров.

Начаты систематические исследования термодинамических характеристик чередующихся сополимеров. Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии определены температурная зависимость теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений сополимеров: этилен-СО [47] и пропилен-СО [48]. Продолжается исследование смесей поликетонов с различными полимерами. Показано, что сополимер пропилена и СО образует гомогенные прозрачные смеси с сополимером стирола и акрилонитрила, содержащим 37 мас. % акрилонитрила [36]. В то же время при его смешении с ПС и сополимером стирола и малеинового ангидрида образуются хрупкие гетерогенные смеси. Колебательные спектры тонких (60 мкм) пленок сополимера этилена и СО, нанесенных на покрытые золотом силиконовые субстраты описаны в работе [49]. Механические свойства образцов, полученных методом инъекционного формования с контролируемой вытяжкой, как исходного тройного сополимера этилен-СО-пропилен (с содержанием пропилена 5–6 мас. %), так и наполненного 30 мас. % стекловолокна приведены в работе [50]. При изучении различных стабилизаторов лучшие результаты получены при применении ароматических карбодиимидов, моно- и полиэпоксисоединений,  $\beta$ -дикетонов и эфиров целлюлозы. Особенно эффективно использование этих соединений в сочетании с гидроксиапатитом кальция [51].

**СО-циклические олефины.** Чередующиеся сополимеры СО-циклопентен, преимущественно изотактической структуры синтезированы Cop-siglio [52] при использовании Pd-комплексов с P<sup>^</sup>P и N<sup>^</sup>N бидентантными лигандами. В зависимости от природы растворителя, лиганда, температуры и давления СО скорость сополимеризации и ММ изменяются в широких пределах: от 0.4 до 140 г/г Pd ч и от 1360 до 8500 соответственно. Как правило, наблюдается образование смеси олигомерного и высокомолекулярного продукта. Последний можно получить при сополимеризации в среде ацетона или хлористого метилена с небольшим количеством спирта при давлении 4 МПа. На региоселективность реакции (по механизму 1.2 или 1.3 включения циклопентена) влияет природа фо-

сфинового лиганда, аниона и давление СО. О возможности синтеза сополимера СО и циклогексена под действием комплекса  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2\text{-PPh}_3$  с образованием вязкой жидкости сообщил Liaw [53].

Наибольшее внимание исследователей при сополимеризации СО с циклическими олефинами привлек норборнен. Как известно, норборнен может полимеризоваться по трем направлениям: с раскрытием связи С=С (так называемая аддитивная полимеризация), с раскрытием связи С=С и переносом активного центра (характерно для катионной полимеризации) и с раскрытием цикла, приводящим к образованию ненасыщенного полимера. По-видимому, первое сообщение о возможности сополимеризации СО и норборнена под действием Pd-комплекса появилось в 1982 г. [54]. Был получен соолигомер с  $M = 350$ . Позднее появились патенты Drent [55–59].

Синтез низкомолекулярного сополимера СО и норборнена в присутствии монодентантного Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> описан в работе [60]. При изучении реакции карбоксилирования норборнена в присутствии системы PdCl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-HCl было обнаружено, что наряду с образованием норборнанкарбоновой кислоты (~20%) образуется чередующийся сополимер СО и норборнена ( $M_w = 1.6 \times 10^3$ ), прочно удерживающий в сополимерной цепи палладий [61]. В работе [62] синтезирован большой ряд различных комплексов (P,N)-Pd(CH<sub>3</sub>)X (P,N = R<sub>2</sub>P-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>N-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-PR<sub>2</sub>, 1-(диметиламино)-8-(R<sub>2</sub>фосфино)нафталин; R = Ph, циклогексил, Me, Ph; X = Cl; OTf (OTf – трифторметансульфонат)), и методом ЯМР <sup>31</sup>P оценены относительные скорости внедрения СО и норборнена в зависимости от природы фосфинового заместителя. О синтезе соолигомеров с СО и норборнена в присутствии 2,2-дипиридилных комплексов Pd(II) в присутствии различных анионов сообщено в работе [63].

Систематическое изучение влияния природы бидентантных N<sup>^</sup>N и P<sup>^</sup>P лигандов, а также различных монодентантных лигандов, температуры, концентрации СО, кислоты, метанола и 1,4-бензохинона на выход и ММ образующегося сополимера выполнено в работе Liaw [64]. Образующийся сополимер с  $T_c = 100\text{--}126^\circ\text{C}$  не растворим в большинстве органических растворителей, и практически не теряет массу при нагревании до 400°C.

В связи с тем, что некоторые фосфиновые комплексы Pd являются стабильными во времени, открывается возможность синтеза блок-сополимеров, содержащих, например, этилен-СО-блоки.

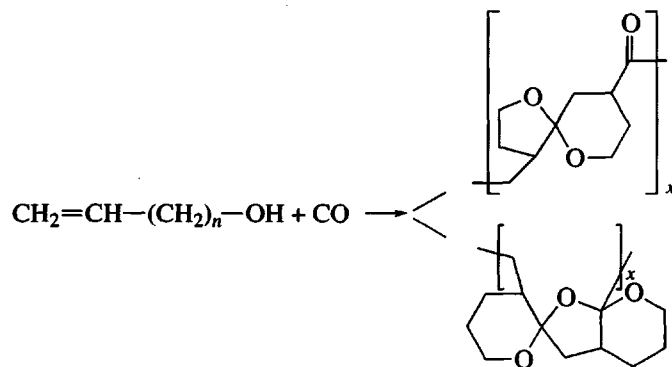
Так, используя *транс*-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*n*) в апротонной среде, были получены блок-сополимеры СО-этиленнорборнен, содержащие длинные блоки СО-этилен, чередующиеся с этиленнорборненом [65].

Liaw [66] синтезировал чередующиеся сополимеры СО с производными норборнена, содержащего эфирные группы с различной длиной углеводородной цепи (ацетат, пентаноат, октаноат, деканоат, додеканоат, метилбензоат). Реакцию проводили при 60°C в течение 24 ч в смеси CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH = 5 : 1 в присутствии [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-2,2-дипиридил. Полученные сополимеры имели  $M = (4-5) \times 10^3$  и были растворимы в ДМСО, ДМФА, пиридине и ацетоне, но не растворимы в бензоле, толуоле, хлороформе, хлорбензоле и эфире. Степень кристалличности сополимеров уменьшается с увеличением длины эфирной цепи, а растворимость повышается.

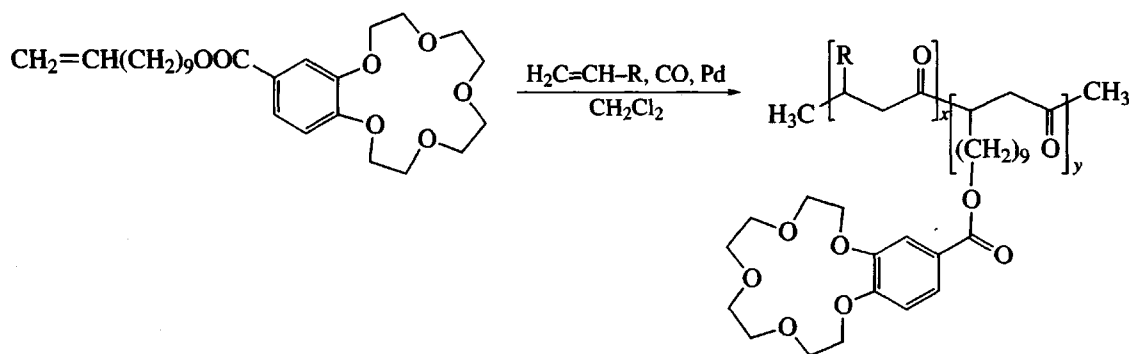
Свойства этих сополимеров пока исследованы очень мало. Фотолиз сополимеров СО и экзонорборнена с  $M_n = (3.2-4.9) \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 1.75-2.0$  был изучен с применением метода ЭПР-спектроскопии с временным разрешением на двух ча-

стотах, в X (9.5 ГГц) и Q (35.1 ГГц) диапазонах [67]. Сополимер неожиданно показал слабые сигналы эндо-2-замещенных норборнильных радикалов, образованных по механизму Норриш-1 при α-разрыве полимерной цепи; это указывает на то, что сополимер не является полностью стереорегулярным.

**СО-функциональные α-олефины и другие мономеры.** Sen [68] сообщил о чередующейся сополимеризации СО с функциональными алкенами, такими как CH<sub>2</sub> = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH ( $n = 2, 3, 4, 9$ ) и CH<sub>2</sub> = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH ( $n = 1, 2, 4, 8$ ), в присутствии [Pd(Me-DUPHOS)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где DUPHOS – 1,2-бис-(2,5-диметилфосфоано)бензол. Синтезируемые сополимеры имели  $M = (1.0-4.5) \times 10^4$  (в случае спиртов) и  $(1.2-10.0) \times 10^5$  (в случае кислот), обладали оптической активностью и существовали в поли(1,4-кетонной) и(или) полиспирокетальной структурах. Исключение составляли сополимеры с 4-пентен-1-олом и 3-бутен-1-олом, в которых вследствие внутримолекулярной циклизации образуется необычная полициклическая спирокетальная структура



Rieger [69] использовал бензо-15-краун-5 функционализированный α-олефин (4'-ундец-10-енилкарбоксилат)бензо-15-краун-5



при тройной сополимеризации СО с различными  $\alpha$ -олефинами ( $C_3$ ,  $C_6$ ,  $C_{12}$  и  $C_{18}$ ). При этом с повышением ММ  $\alpha$ -олефина ММ сополимера уменьшается с  $12.8 \times 10^3$  (для  $C_6$ ) до  $5.3 \times 10^3$  (для  $C_{18}$ ), а температура стеклования с  $+19^\circ\text{C}$  до  $-76^\circ\text{C}$  (для  $C_{12}$ ). Несмотря на такое снижение ММ, из сополимера были получены тонкие пленки, которые можно применять в качестве ион-селективных мембран.

Сополимеризация СО и бицикло[2,1,1]гекс-2-ена в присутствии  $[\text{Pd}(\text{Cu})_3\text{CN}]_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BF}_4)_2$  (Cu – циклогексил) при  $100^\circ\text{C}$  в среде ацетонитрила приводит к образованию олигомеров с  $M = (6-10) \times 10^2$ , содержащих лактонные и кетонные группы [70].

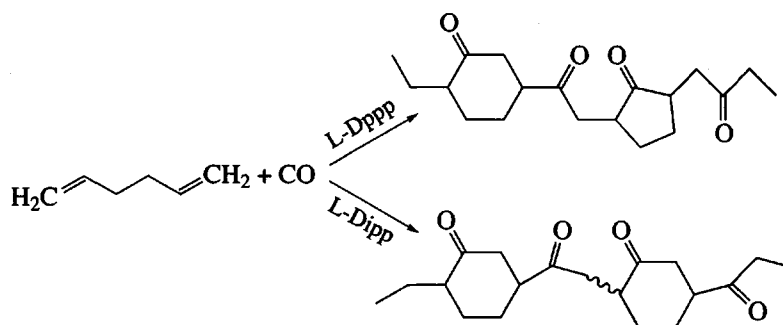
Ряд виниловых мономеров не может образовывать двойные сополимеры с СО, но при тройной сополимеризации этилен–СО–третий мономер возможно получение сополимеров, в которых третий сомономер включается одиночно в сополимерную цепь. Его содержание в сополимере зависит от типа применяемого катализатора, температуры, концентрации мономера и т.п. Например, достаточно активно идет тройная сополимеризация при использовании в качестве третьего сомономера изобутилена [71], метилакрилата [72, 73], хлоргексена-1 [72], 10-ундецениловой кислоты и ее метилового эфира, 10-ундеценилового спирта [72], ангидрида малеиновой кислоты [73, 74], аллилацетата [72, 75], винулацетата [72, 76]. Имеются патентные данные о сополимеризации СО с метилакрилатом [75].

### СОПОЛИМЕРЫ ДИЕНОВ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

#### СО – линейные диены

Первое упоминание о возможности включения бутадиена в полимерную цепь при сополимеризации этилена и СО встречается в патентах [77–79]. Основными компонентами каталитической системы были  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , бис-(ди-2-метоксибензил-фосфино)пропан или 2,2'-дипиридил и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  или *n*-толуолсульфокислота. Присутствие бутадиена в реакционной зоне резко снижает активность катализатора, и выход тройного сополимера невысокий. При этом понижение температуры со  $110$  до  $80^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению выхода сополимера более, чем на порядок. Образующиеся сополимеры имеют линейную структуру, отношение звеньев  $\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_6$  уменьшается с понижением температуры.

Меньший ингибирующий эффект на выход тройного сополимера этилен–СО–диен имеют такие диены как гексадиен-1,5 [79, 80], гептадиен-1,6, октадиен-1,7 [80]. Эти диены могут образовывать также и двойные чередующиеся сополимеры СО–диен, в отличие от бутадиена, с которым не удалось получить сополимер с СО. Сополимеризация гексадиена-1,5 и СО приводит к образованию растворимых циклосополимеров содержащих как пяти-, так и шестичленные циклические кетоны в зависимости от типа используемого фосфинового лиганда



На системе  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ –1,4-нафтахинон– $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –Dppp в смеси метанол–хлороформ образуется циклосополимер, содержащий пяти- и шестичленные кетоны в цепи, тогда как при замене Dppp на Dipp образуется циклосополимер, содержащий только шестичленные циклические структуры. Образование циклопентанонных звеньев приписывают механизму 2,1-включения, тогда

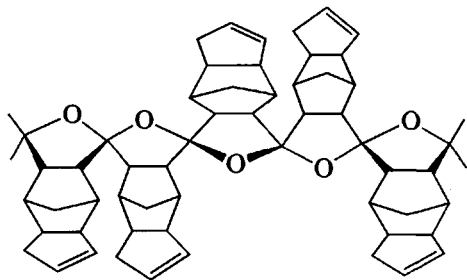
как образование циклогексанонных звеньев – механизму 1,2-включения гексадиена-1,5 [81].

Для сополимеров СО–гептадиен-1,6 также характерно образование циклической кетонной структуры, но в них уже присутствует до 10% олефиновых двойных связей. А в сополимерах СО–октадиен-1,7 содержание олефиновых двойных связей достигает 20% [80].

## СО-циклические диены

Возможность получения чередующегося сополимера дициклопентадиена (ДЦПД) и СО впервые упомянута в патенте [55]. ДЦПД представляет собой трициклический углеводород с двумя неравновесными связями С=С – одной высокоактивной в норборненовом цикле и другой малоактивной в замещенном циклопентеновом цикле. При этом использовали каталитическую систему  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2,2-дипиридил-*n*-толуолсульфокислота-1,4-бензохинон. Сополимер с хорошим выходом образуется даже при комнатной температуре; присутствие воздуха в реакционной зоне повышает выход сополимера. В каталитической системе  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Dppp- $\text{CF}_3\text{COOH}$  образование сополимера наблюдается только при проведении реакции выше 80–90°C [82]. А применение монокомпонентного катализатора  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$  приводит к образованию соолигомеров, в которых по данным ИК-спектров содержатся лактонные и виниловые эфирные группы [70]. Присутствие этих групп может быть объяснено протеканием окислительного карбонилирования. Образование концевых лактонных групп можно рассматривать как внутримолекулярный случай ограничения цепи метанолом (реакция метанолиза), приводящий обычно к образованию концевых эфирных групп.

Как правило, образующиеся сополимеры ДЦПД и СО имеют спирокетальную структуру, которая не превращается в кетонную в отличие от образцов чередующегося сополимера пропилена и СО даже при длительном прогревании.



В работе [83] описана сополимеризация СО и 1,3-циклопентадиена в присутствии  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  и различных монодентантных фосфиновых лигандов с образованием частично кристаллического полимера с  $T_{\text{пл}} > 180^\circ\text{C}$ , однако частичная потеря массы у этого полимера наблюдается уже при 120°C.

Сообщено [84] о синтезе сополимера СО и 4-винилциклогексена в присутствии каталитической системы  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ -2,2'-дипиридиле при 60°C. Сополимер имеет  $M \leq 6.0 \times 10^3$ , содержит кетонную и циклическую структуру с цикло-

гексильными и норборнановыми группами, растворим в ДМСО, диметилацетате, ДМФА, пиридине, ацетонитриле, ТГФ, нитрометане, ацетоне, хлороформе и 1-метил-2-пирролидоне, но не растворим в бензоле, толуоле, 1,2-дихлорэтане, хлорбензоле, метаноле, эфире, 1,4-диоксане и этилацетате. Сополимер СО и 1,3-циклопентадиена получен при 60°C под действием катализатора  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ - $\text{PPh}_3$  [85]. Наибольший выход сополимера был при сополимеризации в среде  $\text{CHCl}_3$ , причем содержание в нем 1,2-структур увеличивается с повышением полярности реакционной среды. Растворимая в ТГФ часть сополимера имеет  $M = 2750$ .

## СО и норборнадиен

Первые сообщения о возможности синтеза чередующегося сополимера СО и норборнадиена появились около 30 лет назад [86, 87]. В качестве катализатора использовали  $\text{PdCl}_2$ . Полимер с  $M_n \approx 2.9 \times 10^3$  плавился ниже 300°C, был растворим в бензоле, хлороформе и ТГФ, но при стоянии на воздухе (возможно, вследствие окисления) его растворимость ухудшалась. Сополимер с более высоким выходом синтезирован на комплексах палладия с бидентантными P^A P и N^A N лигандами [55, 70, 88]. Sen [54] получил сополимер СО и норборнадиена с  $M = 3380$  на катализаторе  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$  при 60°C. В аналогичных условиях реакция СО с норборненом приводит к соолигомеру с  $M = 350$ .

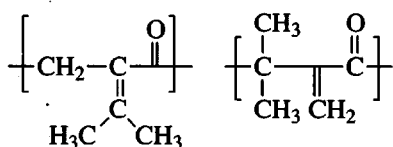
В работе [88] подробно изучено влияние природы моно- и бидентантных лигандов, температуры, природы растворителей, концентрации СО, *n*-толуолсульфокислоты и 1,4-бензохинона на выход сополимера и его ММ. Показано, что наибольшую активность проявляет катализатор  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$  в присутствии бидентантных N-N лигандов типа 2,2'-дипиридила или 1,10-фенантролина (до 60 г/г Pd ч). В присутствии Dppp производительность понижается в ~1.5 раза, а применение монодентантных лигандов ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{NPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ) уменьшает активность катализатора в 5–20 раз с одновременным понижением ММ сополимера с 9000 до 1250. Замена полярных протонсодержащих растворителей (например,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) на менее полярные (ТГФ и бензол) уменьшает активность катализатора, но ММ сополимера возрастает до  $1.6 \times 10^4$ , что свидетельствует об участии растворителя ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в реакции ограничения растущей цепи. Рост в реакционной зоне концентрации (давления) СО, *n*-толуолсульфокислоты и 1,4-бензохинона увеличивает выход сополимера, повышает (для случая СО) и понижает ММ сополимера в последних двух случаях.



Сообщено [70], что при сополимеризации СО и эндо-трицикло[6,2,2,0<sup>2,7</sup>]додека-3,9-диена образуются маслообразные сополимеры, а с дибензоцикло[2,2,2]октатриеном – твердые сополимеры.

### СО-производные аллена

Пока не известно о возможности синтеза двойного сополимера СО и аллена, хотя о реакциях включения СО, СО<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и аллена в Pd-аллильную связь сообщено в работах [89–92]. Groen [93] впервые выделил комплекс палладия, содержащий олигомер СО, аллена и норборнадиена. Высококоненасыщенные поликетоны были получены Sen [94] на катализаторе (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в смеси нитрометан–метанол при 40°С путем сополимеризации СО с 3,3-диметилалленом и 1,1,3,3-тетраметилалленом. Образующиеся сополимеры с 3,3-диметилалленом имели соответственно структуры



Замена монодентантного лиганда PPh<sub>3</sub> на бидентантные – Dpprr или (R,R)-CH<sub>3</sub>-Duphos (1,2-бис-(2,5-диметилфосфолано)бензол) понижают выход сополимера в ~6–10 раз. Показана возможность получения тройного сополимера этилен–СО–3,3-диметилаллена.

Большой ряд аралалленов (фенилаллен, 4-метилфенилаллен, 4-метоксифенилаллен, 4-хлорфенилаллен, 4-фторфенилаллен, 4-бутилфенилаллен и 4-третбутилфенилаллен) был сополимеризован с СО при комнатной температуре под действием π-арил Rh-комплекса Rh[η<sup>3</sup>-CH(Ar)C{C(=CHAr)CH<sub>2</sub>C(=CHAr)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHAr}CH<sub>2</sub>](PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, где Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*n*. Образуются чередующиеся сополимеры с  $M = 10^4$ – $10^5$  и  $M_w/M_n = 1.06$ – $1.16$ , что свидетельствует о протекании реакции по механизму типа “живой” полимеризации [95].

Новые функциональные поликетоны синтезированы при сополимеризации пропилена и СО с 2-аллилфенолом, 2-аллилметоксибензолом, 4-аллилметоксибензолом и 4-аллил-2-метоксифенолом [96], а также СО с 4-аллилизолом [68]. Последний состоял из смеси полиспирокетальной и 1,4-кетонной структур. В чистом виде сополимер полиспирокетальной структуры был выделен путем обработки исходного сополимера смесью CHCl<sub>3</sub>–(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН (2 : 1) с последующим высаживанием диэтиловым эфиром. О тройной сополимеризации

этилена, СО и аллилацетата сообщено в работах [75, 97].

### МОНООКСИД УГЛЕРОДА–СТИРОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Вследствие наличия заместителя при двойной связи α-олефины и некоторые виниловые мономеры (например, стирол и его производные и т.п.) могут реагировать с Pd-ацильной связью по механизму 1,2 - или 2,1-включения. Внедрение их в эту связь создает хиральный центр для обоих способов включения мономера и поэтому, в зависимости от катализатора, возможно образование изо-, синдио- или атактического сополимера.

Иницирование сополимеризации СО–стирол происходит по механизму 2,1-включения в Pd-карбонетоксильную связь, а рост цепи – по этому же механизму в Pd-ацильной связи. Ограничение цепи протекает по реакции β-элиминирования с образованием связи Pd–H. И так как в случае стирола, в отличие от олефинов, невозможно внедрение его в связь Pd–H, при сополимеризации СО и стирола в качестве обязательного компонента катализатора необходимо присутствие окислителя (например, бензохинона).

Как будет показано ниже, сополимеризация СО со стиролом и его производными протекает только на бидентантных азотных N<sup>^</sup>N или гибридных P<sup>^</sup>N лигандах. По-видимому, это связано с тем, что при сополимеризации стирола проявляется более сильная тенденция к реакции ограничения цепи по механизму β-элиминирования, по сравнению с другими мономерами. β-Элиминирование препятствует внутренней координации карбонильных групп сополимера, и эта координация тем сильнее, чем более электрофилен металл. Поэтому только в присутствии таких “жестких”, как азот- и серосодержащих лигандов и возможно образование сополимеров СО с указанными мономерами.

В работе Milani [98] впервые с использованием катализатора Pd(bipy)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (bipy – 2,2'-дипиридил) было обнаружено ингибирующее действие СО на скорость сополимеризации СО со стиролом. Так, при повышении давления СО с 0.1 до 4 МПа скорость сополимеризации снижается с 87.5 до 34.5 г/г Pd ч. В то же время понижение температуры с 40 до 30°С приводит к возрастанию скорости сополимеризации с 61 до 141 г/г Pd ч.

В другой работе Milani [99] изучено влияние природы растворителя (метанола и 2,2,2-трифторэтанола), температуры, давления СО и концентрации 1,4-бензохинона на скорость сополимеризации

зации СО и стирола и ММ сополимера при применении каталитической системы  $[\text{Pd}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ . В среде 2,2,2-трифторэтанола сополимеризация имеет квазистационарный характер, тогда как в среде метанола скорость уменьшается со временем. При повышении температуры с 60 до 80°C скорость сополимеризации возрастает с 271 до 1134 г/г Pd ч, а характеристическая вязкость понижается с 0.27 до 0.14 дл/г. Время реакции (от 7 до 48 ч) и давление СО очень слабо влияет на ММ сополимера. Однако повышение давления СО с 1 до 4 МПа резко уменьшает скорость реакции соответственно с 1081 до 290 г/г Pd ч.

Интересные результаты были сообщены в работе [100], в которой на каталитической системе  $[\text{Pd}(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ -бензохинон-1,4 в среде 2,2,2-трифторэтанола была достигнута скорость реакции до 17 кг сополимера/г Pd ч. Каталитическая система не теряла своей активности по крайней мере 48 ч. Присутствие бензохинона оказывает большое влияние не только на активность катализатора, но и на ММ образующегося сополимера. При мольном отношении бензохинон : Pd = 5 был получен сополимер с  $M_w = 71710$  ( $M_w/M_n = 2$ ), а в отсутствие бензохинона – с  $M_w = 84860$  ( $M_w/M_n = 1.8$ ); это первый случай синтеза сополимера с такой высокой ММ. Авторы сообщают также, что путем варьирования в реакционной зоне соотношения стирол : этилен могут быть получены с хорошим выходом тройные сополимеры этилен-СО-стирол с разным содержанием стирола в сополимере.

Применяя различные P^N лиганды в Pd-комплексе  $[\text{Pd}(\text{COCH}_3)(\text{P}^{\wedge}\text{N})(\text{solv})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ , (P^{\wedge}\text{N} – фосфонилгидрооксазольный лиганд) Consiglio [101, 102] при изучении тройной сополимеризации этилен-СО-стирол при высоких давлениях СО (до 32 МПа) показал, что понижение давления СО с 29 до 14 МПа приводит к уменьшению скорости с 27 до 12.9 ммоль/г Pd ч при этом соотношение звеньев  $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO} : \text{C}_3\text{H}_8\text{CO}$  изменялось от 80 : 20 до 90 : 10.

Варьированием природы арильного заместителя при атоме фосфора в (s)-2-[2-(диарилфосфино)фенил]-4-бензил-4,5-дигидрооксазоле оказалось возможно влиять на скорость сополимеризации и на тактичность синтезируемого сополимера СО-стирол. Например, в ряду заместителей фенил, *n*-анизил, *o*-анизил и *o*-толил скорость сополимеризации и  $T_{\text{пл}}$  понижались соответственно в рядах 81, 28, 71, 11, 7 (ммоль/г Pd ч) и 228, 175, 127 и 80°C [103].

Новый класс гомогенных бис-метоксикарбонильных комплексов палладия  $\text{Pd}(\text{L-L})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , где (L-L) – замещенные фенантролиновые лиган-

ды, предложен для синтеза синдиотактического сополимера СО-стирол [100]. Основной особенностью этой каталитической системы является применение в качестве слабо координирующего противоиона кислотного сокатализатора (L-L)HPF<sub>6</sub> и окислителя нафтахинона-1,4. Такой же противоион был использован ранее при сополимеризации на каталитической системе  $[\text{Pd}(\text{N-N})_2](\text{X})_2$ , где N-N = фенантролин или бипиридил, а X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [100]. Скорость сополимеризации при 65°C и давлении СО 4 МПа была практически постоянной, достигала 194 г/г Pd ч и зависела от величины  $rK_a$  фенантролинового лиганда. С повышением  $rK_a$  (а оно увеличивается с введением заместителей в фенантролин) скорость сополимеризации и ММ уменьшаются в 2–6 раз при одновременном понижении микротаكتичности сополимера. Понижение скорости сополимеризации с повышением значения  $rK_a$  от 4.44 (для бипиридила) до 6.31 (для тетраметилфенантролина) наблюдалось при использовании в качестве противоиона CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> [105]. Степень полимеризации сополимера возрастает в течение процесса и за 6 ч достигает величины 160. Сополимер имел  $T_c = 99^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{пл}} = 273^\circ\text{C}$ .

Синтез двойных сополимеров СО-стирол и СО-*n*-метилстирол, а также тройных стирол-СО-этилен, стирол-СО-пропилен, стирол-СО-ω-ундециловый спирт, стирол-СО-ω-метилундециленат с  $M = 10^4$ – $10^5$  был осуществлен на каталитической системе  $[\text{Pd}(5\text{-метил-1,10-фенантролин})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ -бензохинон-1,4 [106]. Сополимер СО-стирол был слабо растворим в 2-хлорфеноле и гексафторизопропанол, имел  $T_c = 94^\circ\text{C}$ , а  $T_{\text{пл}} = 290^\circ\text{C}$ . Кристалличность сополимеров резко падает после их растворения и высаживания нерастворителем. Так, после осаждения сополимера СО-*n*-метилстирол метанолом из раствора в 2-хлорфеноле получается аморфный полимер, который уже растворяется в хлороформе и хлористом метиле. Растворимость тройных сополимеров, содержащих звенья пропилена или этилена, зависит от отношения стирол : олефин. Например, олефинсодержащий сополимер с 11–12 мол. % звеньев олефин-СО растворим в хлороформе и в хлористом метиле, но не растворим в ацетоне. Однако сополимеры, содержащие 80 мол. % звеньев этилен-СО не растворимы в обычных органических растворителях, а растворимы только в 2-хлорфеноле и гексафторизопропанол. Влияние различных заместителей в фенантролиновом лиганде на выход и тактичность сополимеров стирол-СО изучено в работе [104].

Таблица 1. Кристаллографические данные сополимеров стирола и СО

Сополимер	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>
Стирол–СО					
Изотактический [114]	8.367	7.574	5.47	100.0	1.347
Синдиотактический [113]	15.20	6.166	7.590	102.5	1.262
Производные стирола–СО [113]					
<i>n</i> -Фторстирол	15.59	6.168	7.551	98.8	1.388
<i>m</i> -Метилстирол	16.14	6.816	7.580	100.3	–
<i>n</i> -Метилстирол	35.54	6.262	7.536	96.0	–

При сополимеризации СО и стирола на каталитической системе Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>–2,2'-дипиридил–*n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H максимальная скорость сополимеризации (68 г/г Pd ч) наблюдается при мольном отношении дипиридил : Pd = 15. Замена метанола (как реакционной среды) на ацетон, ТГФ, ДМСО, фениламин или ДМФА приводит к резкому понижению скорости сополимеризации и восстановлению палладия до Pd(0). А при сополимеризации в среде петролейного эфира, циклогексана, нитробензола, этилацетата или фенилэтилового эфира скорость процесса понижается в 3–4 раза [107].

С помощью ацетонитрильного комплекса Pd(II) с 2,2'-бис-(2-(4-(*s*)-метил-1,3-оксазолинил)пропаном [108] и (4*s*,4'*s*)-(–)-4,4',5,5'-тетрагидро-4,4'-бис-(1-метилэтил)-2,2'-биоксазолом [109], являющихся лигандами с C<sub>2</sub> симметрией, были синтезированы обладающие высокой оптической активностью изотактический сополимер СО–стирол и частично изотактический сополимер СО–4-метилстирол.

Brookhart [108] впервые сообщил о возможности получения стереоблок-сополимера СО и *трет*-бутилстирола путем добавления в процессе синтеза к бис-оксазолиновому комплексу Pd(II) 2,2'-дипиридила. При этом происходил быстрый обмен лигандами, в результате которого образовавшийся сополимер состоял из изотактической и синдиотактической структур.

В зависимости от симметрии применяемого фосфино(дигидрооксазольного) лиганда были получены сополимеры изотактической или атактической структуры [110, 111].

Кристаллическая структура изо- и синдиотактического сополимеров СО со стиролом и некоторыми его производными исследована в ряде работ [112–114], а основные их кристаллографические характеристики приведены в табл. 1.

Большой ряд производных стирола (4-метокси-, 3,4-диметокси-, 3,4-диметил-, 2-метил-5-третбутил-, 4-этил-, 2- и 4-бромстирол) был использован для сополимеризации с СО [107, 115–117], и синтезированные сополимеры охарактеризованы

методами спектроскопии ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H [107, 109, 113]. Синтез чередующихся сополимеров СО и гидроксистирола, а также стирольных производных муравьиной и уксусной кислоты описан в работе [115].

При исследовании методом ТГА термораспада синдиотактического сополимера СО–стирол было установлено, что процесс протекает в три этапа. При этом энергия активации наиболее быстрого второго этапа равна 129.8 кДж/моль, тогда как для ПС она составляет 230.4 кДж/моль. Фотолиз сополимера приводит к потере массы и уменьшению ММ. Образующиеся при фотолизе сополимера макроорадикалы инициировали полимеризацию ММА с образованием блок-сополимера СО–стирол и ПММА [107]. Сообщено, что синдиотактическая структура сополимера стирола или *трет*-бутилстирола и СО может быть превращена в атактическую путем нагревания сополимера в органическом основании (например, третичном амине, *N*-алкиламида или феноляте щелочного металла) при 40–200°C [118] или обработкой сополимера в среде NaOH/CH<sub>3</sub>OH + ТГФ [119].

Фотолиз образцов сополимеров СО–*n*-*трет*-бутилстирола ( $M_n = (4.4–5.3) \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.2–1.4$ ), в том числе и образца сополимера, содержащего <sup>13</sup>СО был изучен с применением метода ЭПР-спектроскопии с временным разрешением в диапазонах X (9.5 ГГц) и Q (35.1 ГГц) диапазонах [67].

## СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

К настоящему времени наиболее подробно изучены свойства только двойных (этилен–СО) и тройных (этилен–СО–пропилен) чередующихся сополимеров, так называемых полиолефинкетон (ПОК), которые имеют торговое название Carilon (фирма “Shell Chemical Co.”). Кристаллическая структура ПОК изучена Lommerts [120], который установил, что сополимер может иметь α-( $T_{пл} = 110–130^\circ\text{C}$ ) или β-( $T_{пл} = 250–260^\circ\text{C}$ ) кристаллические модификации. Конформация основ-

Таблица 2. Влияние различных растворителей на разрывную прочность полимеров [121]

Полимер	Контрольный образец при влажности 50%	Значения $\sigma_p$ (МПа) в различных растворителях								
		вода	морская вода	CH <sub>3</sub> COOH (5 мас. %)	CaCl <sub>2</sub> (5 мас. %)	антифриз	NaOH (1 мас. %)	HCl (10 мас. %)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30 мас. %)	ZnCl <sub>2</sub> (50 мас. %)
ПОК	57.7	59.2	60	57.9	60	59.2	58.6	60	59.3	46.2
ПА	57.2	33.1	33.1	33.8	33.8	35.8	28.2	28.9	Растворяется	Растворяется

Таблица 3. Сравнение проницаемости кислорода и двуокиси углерода для различных полимеров, используемых для упаковки пищевых продуктов, и перерабатываемость этих полимеров [122]

Полимер	Проницаемость, мг мм/дм <sup>2</sup> день			Перерабатываемость		
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	90% влажность, 38°C	экструдированность	скорость кристаллизации	продолжительность цикла формования
ПА-аморфный	4–19	39	59–79	Плохая	Аморфный	Средняя
ПА-кристаллический	–	–	98	–	–	–
ПЭТФ-аморфный	31–97	78–295	20–28	Средняя	Аморфный	Медленная
ПЭТФ-кристаллический	8.9–19	39–58	4.7–49	Хорошая	Низкая	Очень медленная
ПП	1170	3100	2.08	»	Высокая	Короткая
ПК	777–970	1170	1239	Средняя	Аморфный	Высокая
ПОК Э–СО	8–19	93	47–67	Очень хорошая	Высокая	Очень короткая
ПОК Э–СО–П	8–19	93	12–47	То же	»	»

Примечание. Э–СО – чередующийся полимер этилена и СО. Э–СО–П – чередующийся сополимер этилена и СО, содержащий ≤15 мас. % пропилена.

ной полимерной цепи является одинаковой для обеих структур, однако упаковка их различается. Это различие, по-видимому, обусловлено разной ориентацией карбонильных групп по отношению к цепям, расположенным в узлах элементарной ячейки. Расчетные плотности этих структур соответственно равны 1.383 и 1.297 г/см<sup>3</sup>. Включение пропилена (в качестве третьего сомономера) в полимерную цепь приводит к понижению температуры плавления сополимера (до 220°C при содержании пропилена 6 мол. %).

Благодаря специфической структуре полимерной цепи и кристалличности (30–50%) ПОК не подвергаются гидролизу. Они устойчивы в слабых водных кислотах, неорганических солях (табл. 2) в отличие от других полимеров, таких как ПА, ПК и полиэфиры. Не изменяются свойства ПОК и при длительном выдерживании их в спиртах, этилацетате, бензине, МЭК. Применение хлорсодержащих растворителей (трихлорэтилена, хлористого метилена, хлороформа), а также полярных апротонных растворителей (ДМСО, метилпирролидинон) приводит к набуханию ПОК (увеличение веса от 8 до 35 мас. %) и понижению прочности до 30%. Высокую гидролитическую и химическую

стойкость ПОК сочетают с хорошими барьерными свойствами к углеводородам, кислороду и углекислому газу (табл. 3). Вследствие высокой скорости кристаллизации ПОК имеют при формовании короткий цикл (табл. 3) без последующего кондиционирования, что существенно сокращает производственные расходы при изготовлении конкретных изделий. В связи с хорошей адгезией ПОК к органическим и неорганическим материалам не требуется нанесения на них специального адгезива при изготовлении композиционных материалов. Сравнительные свойства наполненного стекловолокном ПОК показаны в табл. 4. Из чередующихся сополимеров олефинов и СО могут быть получены высокопрочные волокна с максимальной прочностью 3.8–3.9 ГПа, сохраняющие 85–90% прочности даже при 140°C. Вследствие высокой полярности эти волокна обладают сравнительно низким крипом по сравнению с волокнами из ПЭ и ПЭТФ. Высокоориентированные волокна имеют удлинение при разрыве 4–5% и начальный модуль 50–55 ГПа. В то же время полиспиртовые волокна, полученные из этих сополимеров характеризуются разрывной прочностью 0.5–0.6 ГПа и модулем 11 ГПа [120].

Таблица 4. Сравнительные свойства наполненного стекловолокном ПОК [123]

ПОК	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Стекловолокно, мас. %	Индекс расплава (240°C, 2.16 кг), г/10 мин	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$T_{разм}$ по Вика (5 кг), °C	Усадка, %
Исходный	1.24	0	6	55	350	205	2
Наполненный	1.45	30	5	120	3	215	0.3–0.7

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор не претендует на полное освещение всех аспектов интересной как в научном, так и в практическом плане каталитической реакции синтеза сополимеров СО и различных мономеров. Его цель – дать общее представление об уровне исследований по состоянию на конец 2000 г. в этой сравнительно новой области химии высокомолекулярных соединений и о тех возможностях, которые она открывает уже сейчас.

Палладиевые катализаторы, применяемые в реакциях чередующейся сополимеризации СО с различными мономерами, несмотря на кажущееся отличие от известных катализаторов Циглера–Натта, в том числе и металлоценового типа, в то же время имеют ряд общих признаков [2].

Наличие в реакционной зоне электрофильного катиона металла и слабо координирующегося аниона.

Оба катиона металлов имеют координационное число четыре. При этом катализатор Циглера–Натта в основном бывает четырехвалентным и требует четыре анионных лиганда: два прочно координирующихся аниона (например, циклопентадиенильные лиганды) и два слабо координирующихся аниона. Pd-катализатор – это двухвалентное соединение, содержащее два нейтральных и два слабо координирующихся анионных лигандов.

Для активных центров обоих типов катализаторов растущая цепь и вакантное место для координации на нем мономера необходимо существование *цис*-структуры. При этом в  $d^0$  металлоценовом комплексе *цис*-структура автоматически организуется псевдотетрагональным координационным окружением металла. В квадратно-плоскостном  $d^8$  палладиевом комплексе *цис*-структура обеспечивается присутствием нейтральных лигандов.

Несомненный интерес представляют исследования, направленные на поиск новых лигандов и модификации известных, способных вести реакцию сополимеризации СО с олефинами и другими виниловыми мономерами в водной фазе. И определенный прогресс в этом направлении уже имеется [38, 39]. С практической точки зрения

(в связи с высокой стоимостью палладия) представляют интерес исследования по поиску и созданию катализаторов на основе соединений никеля и кобальта, хотя заметных успехов в этой области пока не достигнуто.

Возрастающий спрос на термостабильные и легко перерабатываемые полимерные материалы, имеющие специфические свойства по газопроницаемости, обусловлен расширяющимися потребностями в области упаковки пищевых продуктов. Чередующиеся сополимеры олефинов и СО в этом отношении особенно привлекательны вследствие высокой термостабильности, химической стойкости, они обладают хорошими барьерными характеристиками (к газам), не уступающими нейлому и ПЭТФ, легкостью совмещения с другими упаковочными полимерными материалами (например, нейлоном, ПК, ПВХ). Сочетание высокой химической стойкости и низкой проницаемости делает ПОК особенно привлекательным при использовании в качестве защитных покрытий и химических контейнеров. Последнее особенно важно там, где надо до минимума уменьшить улетучивание органических соединений в окружающую среду. Поэтому ПОК может быть применен при перекачке химикатов в качестве труб и шлангов, где наряду с химической стойкостью и низкой проницаемостью, требуется высокая механическая и абразивная прочность.

Вследствие высокой адгезии к органическим и неорганическим материалам сополимеры СО можно использовать для создания конструкционных материалов. Из чередующихся сополимеров олефинов и СО могут быть получены высокопрочные с очень низким крипом (меньшим, чем у высокомолекулярного ПЭ или ПЭТФ волокна), а прочностью – приближающейся к прочности арамидных волокон. Низкий коэффициент трения, высокая прочность и сравнительно низкий удельный вес позволяет рекомендовать ПОК для использования в различных зубчатых передачах и аналогичных конструкциях.

Низкомолекулярные сополимеры представляют интерес для препаративной и малотоннажной химии. Например, этилвинилкетон и 1,4-дикетон могут быть использованы для получения замещенных циклопентанонов, которые являются

структурным элементом натуральных ароматических соединений, обладающих запахом жасмина [124].

Как известно, на рынке полимеров уже имеются поликетоны, содержащие в полимерной цепи ароматические кольца, так называемые ароматические поликетоны. Они имеют высокую температуру плавления ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) и хорошие эксплуатационные свойства. Но их производят из дорогих мономеров, и производственные затраты на синтез ароматических поликетонов достаточно высоки. ПОК имеют тоже широкий спектр эксплуатационных свойств и производятся из доступных и дешевых мономеров: олефины (этилен, пропилен) и СО.

Фирма "Shell", являющаяся основным держателем блока патентов по катализаторам и технологии процесса синтеза сополимеров СО и олефинов, под торговой маркой Carilon начала промышленное производство этих полимеров в 1996 г. в Каррингтоне (Англия) объемом производства около 10000 т/г. Недавно объявлено, что о строительстве еще одного завода в Гейзмаре (Луизиана) производительностью около 50000 т/г и строительстве пилотной установки для более экономичного по сравнению с жидкофазным процессом газофазной сополимеризации в Ферраре (Италия) [33]. В последние годы заметный интерес к проблеме синтеза поликетонов проявляют такие крупнейшие фирмы как "British Petroleum", BASF, "Akzo Nobel" и "Enichem", о чем свидетельствует их высокая патентная активность.

Изложенное выше указывает на то, что мы находимся на первом этапе создания нового поколения функциональных полимеров на основе чередующихся сополимеров СО, которые не могут быть получены другими методами. Сами полимеры могут служить в дальнейшем исходным материалом для создания совершенно новых необычных низко- и высокомолекулярных соединений путем проведения реакций с их полимерными цепями. Например, уже известны некоторые свойства полиспирта (получен гидрированием поликетона) и волокон из него [120], азот- и серосодержащих гетероциклических производных поликетона [125–127]. Имеются патенты на получение из поликетонов полиацеталей [128], поликетозэфиров [129], полипирролов [130], диоксолансодержащих производных [131].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефтегазовые технологии. 1997. № 1. С. 80.
2. Drent E., Bugzelaar P.H.M. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 2. P. 663.

3. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 503.
4. Reppe W. Pat. 2577208 USA. 1951.
5. Drent E. Eur. pat. 0121965. 1984.
6. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. Пат. 1636417 Россия. 1987 // Б. И. 1991. № 11. С. 76.
7. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2181.
8. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
9. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 3. С. 348.
10. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 419.
11. Белов Г.П., Прудскова Т.Н., Урман Я.Д., Караньян О.М., Голодков О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 571.
12. Luo H.K., Kou Y., Wang X.W., Li D.G. // J. Molec. Catal., Chem. 2000. V. 151. № 1/2. P. 91.
13. Пивоваров А.П., Новикова Е.В., Белов Г.П. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 1. С. 41.
14. Fututto D., Toniolo L., Chandhari R.V. // Catalysis Today. 1999. V. 48. № 1/4. С. 49
15. Baardman F., Jubb J., Scherman P., Wijngaarden R.J. Eur. pat. 0742242. 1996.
16. Cooley N.A., Ditzel E.J. Eur. pat. 0754715. 1996.
17. Stewart N.J., Dossett S.J. Eur. pat. 759453. 1996.
18. Sommazzi A., Garbassi F., Mestroni G., Milani B., Vicentini Z. Eur. pat. 0774479. 1996.
19. Sommazzi A., Garbassi F., Mestroni G., Milani B. Eur. pat. 0802213. 1997.
20. Gardiner M.G., Hermann W.A., Reisinger C.P., Schwarz J., Spiegler M. // J. Organometal. Chem. 1999. V. 572. № 2. P. 239.
21. Klabunde U., Tulip T.H., Roe D.C., Ittel S.D. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 334. № 1/2. P. 141.
22. Klabunde U., Ittel S.D. // J. Mol. Catal. 1987. V. 41. № 1. P. 123.
23. Desjardins S.Y., Cavell K.J., Hoare J.L., Skelton B.W., Sobolev A.N., White A.H., Keim W. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 544. № 1. P. 163.
24. Domhöver B., Kläui W., Kremer-Aach A., Mootz D. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 21. P. 3050.
25. Drent E., Keijsper J.J. Pat. 5245123 USA. 1993.
26. Keijsper J.J. Pat. 5227464 USA. 1993.
27. Keijsper J.J. Pat. 5237047 USA. 1993.
28. Brandaford F.M., Buys A., Horton A.D. Eur. pat. 0702045. 1995.
29. Gantier P.A., Keijsper J.J., Wijngaarden R.J. Pat. 5243026 USA. 1993.
30. Hanna P.K., Cheron T.M. Pat. 5331083 USA. 1994.
31. Hanna P.K., Cheron T.M. Pat. 5567801 USA. 1995.
32. Grande J.A. // Modern Plast. Intern. 1997. January. P. 28.
33. Polymer News. 1999. V. 24. № 9. P. 313.
34. Bronco S., Consiglio G. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 3. P. 355.

35. Abu-Surah A.S., Rieger B. // Topics in catalysis. 1999. V. 7. № 1/4. P. 165.
36. De Vos S.C., Huhn W., Rieger B., Moller M. // Polym. Bull. 1999. V. 42. № 5. P. 611
37. Jiang Z., Sen A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 7215.
38. Verspui G., Papadogianakis G., Sheldon R. A. // Chem. Commun. 1998. № 3. P. 401
39. Verspui G., Feiken J., Papadogianakis G., Sheldon R.A. // J. Molec. Catal. Chemical. 1999. V. 146. № 1/2. P. 299.
40. Sen A. // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. № 6. P. 303.
41. Chiantore O., Lazzari M., Ciardelli F., De Vito S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 29. P. 2589.
42. De Vito S., Ciardelli F., Ruggeri G., Chiantore O., Moro A. // Polym. Int. 1998. V. 45. № 4. P. 353.
43. De Vito S., Bronco S. // Polym. Degrad. and Stability. 1999. V. 63. № 3. P. 399.
44. Калинина И.Г., Белов Г.П., Гумаргалиева К.З., Новикова Е.В., Голодков О.Н., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1351.
45. Kalinina I.G., Belov G.P., Shlyapnikov Yu.A. // Polym. Degrad. and Stability. 1999. V. 65. № 3. P. 355.
46. Кузина С.И., Пивоваров А.П., Белов Г.П., Михайлов А.И. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 422.
47. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Денисова Я.В., Белов Г.П., Голодков О.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 284.
48. Лебедев Б.В., Цветкова А.В., Смирнова Н.Н., Белов Г.П., Голодков О.Н., Курский Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1527.
49. Shkrabo D.M., Zhizhin G.N., Kuzik L.A., Garbuzova I.A. // Vibrational Spectroscopy. 1998. V. 17. № 2. P. 155.
50. Kalay G., Bevis M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 3. P. 415.
51. Shkolnik S., Weil E.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. № 9. P. 1691.
52. Amevor E., Burli R., Consiglio G. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. № 1. P. 81.
53. Liaw D.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 2. P. 309.
54. Sen A., Lai T.W. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 12. P. 3520.
55. Drent E. Eur. pat. 0229408. 1986.
56. Van Doorn J.A., Drent E. Eur. pat. 0345847. 1989.
57. Drent E. Eur. pat. 0399617. 1990.
58. Drent E. Pat. 5106952 USA. 1992.
59. Drent E. Pat. 5177184 USA. 1993.
60. Roberto D., Catellanni M., Chusohi G.P. // Tetrahedron. Lett. 1988. V. 29. № 17. P. 2115.
61. Корнеева Г.А., Керов И.И., Ибрагимова З.Х., Куркин В.И., Маковецкий К.Л., Сливинский Е.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 368.
62. Brinkmann P.H.P., Luinstra G.A. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 572. № 2. P. 193.
63. Markies B.A., Verkerk K.A.N., Rietveld M.H.P., Boersma Y., Kooijman H., Spek A.Z., Van Koten G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 17. P. 1317.
64. Liaw D.J., Lay B.-F. // Polym. J. 1996. V. 28. № 3. P. 266.
65. Kacker S., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 42. P. 10591.
66. Liaw D.J., Tsai Z.-Sh., Sang H.-Ch.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1785.
67. Forbes M.D.E., Barborak J.C., Dukes K.E., Ruberu Sh.R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 1020.
68. Kacker S., Jiang Z., Sen A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5852.
69. Klok H.-A., Eibeck P., Schmid M., Abu-Surah A.S., Moller M., Rieger B. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 9. P. 2759.
70. Kawaguchi T., Kanno M., Yanagihara T., Inoue Y. // J. Molec. Catal., Chemical. 1999. V. 143. № 3. P. 253.
71. Drent E. Eur. pat. 0264159. 1987.
72. Drent E. Eur. pat. 0272727. 1987.
73. Drent E. Eur. pat. 0315279. 1988.
74. Drent E. Eur. pat. 0351023. 1989.
75. Van Doorn J.A., Drent E. Eur. pat. 0345847. 1989.
76. Drent E. Eur. pat. 0251373. 1987.
77. Drent E. Eur. pat. 0351101. 1989.
78. Drent E. Eur. pat. 0315266. 1988.
79. Drent E. Eur. pat. 0357101. 1989
80. Drent E. Eur. pat. 0504985. 1992.
81. Borkowsky S.L., Waymouth R.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6377.
82. Drent E., Breed A.J.M. Eur. pat. 0429105. 1990.
83. Liaw D.-J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 2. P. 309.
84. Liaw D.-J., Tsai J.-Sh. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 13. P. 2759.
85. Liaw D.-J. // Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 2. P. 309.
86. Tsuji J., Hosaka Sh. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965. V. 3. № 9. P. 703.
87. Grazini M., Carturan G., Belluco U. // Chim. Ind. (Milan). 1971. V. 53. № 8. P. 939.
88. Liaw D.-J., Tsai J.-S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 7. P. 1157.
89. Huges R.P., Powell J. // J. Organomet. Chem. 1973. V. 60. № 2. P. 409.
90. Hung T., Jolly P.W., Wilke G. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 190. № 1. P. 9.
91. Santi R., Marchi M. // J. Organomet. Chem. 1979. V. 182. № 1. P. 117.
92. Behr A., Juszaki K.-D. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 255. № 2. P. 263.
93. Groen J.H., Elsevier C.J., Vrieze K. // Organometallics. 1996. V. 15. № 15. P. 3445.
94. Kacker S., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 42. P. 10028
95. Choi J.-Ch., Yamaguchi I., Osakada K., Yamamoto T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 29. P. 8731.

