

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ANDRZEJ STOLARZEWICZ

Centrum Chemii Polimerów PAN
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Żyjąca polimeryzacja jonowa^{*)}

IONIC LIVING POLYMERIZATION

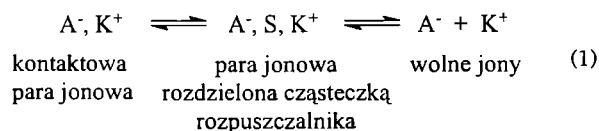
Summary — A review of research works on ionic living polymerization, published mainly in recent years, has been presented. In majority the publications concern anionic polymerization of methacrylates and acrylates, however living polymerization has been investigated also for vinyl monomers as well as for heterocyclic ones (ring opening polymerization). New and modified initiating systems used in the living polymerization have been described. The syntheses of various macromonomers as well as telechelic homopolymers and copolymers with various architecture (*e.g.* star-shaped one) have been also included in the review.

Key words: living polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, methacrylates and acrylates, vinyl monomers, heterocyclic monomers, ring opening polymerization.

Szwarc i Van Beylen [1] określają polimeryzację jako klasyczną reakcję kationową, jeżeli aktywna grupa końcowa ma ładunek dodatni, lub jako pseudokationową (kationowo-koordynacyjną), jeżeli grupa końcowa stanowi dodatnio naładowany fragment aktywnego dipolu. Podobnie, polimeryzacja jest definiowana jako klasyczna anionowa, gdy na aktywnej grupie końcowej jest zlokalizowany ładunek ujemny, lub jako pseudoanionowa (anionowo-koordynacyjna), jeżeli grupa końcowa stanowi ujemnie naładowaną część aktywnego dipolu. Bez względu na rodzaj ładunku usytuowanego na gru-

pie końcowej, w układzie musi być obecny przeciwjon, aby zapewnić równowagę ładunków elektrycznych.

Aniony i kationy pozostające w bezpośrednim kontakcie tworzą pary jonowe, których rozpad, poprzez różne postacie pośrednie, prowadzi do utworzenia wolnych jonów [2]; w uproszczeniu można to zapisać równaniem:



Wszystkie istniejące i znajdujące się we wzajemnej równowadze postacie jonów mogą uczestniczyć w procesach polimeryzacji. Reakcje zachodzące z udziałem wolnych jonów są na ogół wielokrotnie szybsze niż w przypadku par jonowych, dlatego też wypadkowa szybkość polimeryzacji zależy od ich udziałów molowych w mie-

^{*)} Jest to kolejny z serii artykułów dotyczących zagadnień omawianych na Światowym Kongresie IUPAC MACRO 2000 (Warszawa, 9—14 lipca 2000 r.). Żyjąca polimeryzacja jonowa, będąca przedmiotem niniejszego opracowania, stanowiła na Kongresie temat specjalnego sympozjum poświęconego Profesorowi Szwarzowi.

szaninie reakcyjnej; udziały te można regulować temperaturą, polarnością rozpuszczalnika lub dodatkiem ligandów. Jest to jedna z istotnych cech odróżniających polimeryzację jonową od rodnikowej, albowiem oddziaływanie rodników z otoczeniem jest zwykle słabe i dlatego np. polarność rozpuszczalnika nie wywiera istotnego wpływu na szybkość polimeryzacji rodnikowej.

Obydwa wymienione procesy różni zdecydowanie czas życia centrów aktywnych. Czas upływający pomiędzy utworzeniem wolnego rodnika a jego zanikiem, następującym po spotkaniu z drugim rodnikiem, jest rzędu sekund, mimo że polimeryzację prowadzi się zwykle stosując stężenie wolnych rodników $< 10^{-7}$ M. W mieszaninie reakcyjnej są obecne głównie „zabite” (niezdolne do dalszego wzrostu) makrocząsteczki, a stopień polimeryzacji ustala się bardzo szybko i staje się niezależny od konwersji monomeru.

Podczas polimeryzacji jonowej spotkanie dwóch rosnących łańcuchów z grupami końcowymi o takim samym ładunku i takich samych przeciwionach z przyczyn oczywistych nie powoduje ich zaniku. Dlatego też w tym procesie stężenie makrocząsteczek zawierających centra aktywne może być nawet rzędu 10^{-2} M, a zakończenie ich wzrostu następuje zwykle w wyniku reakcji przeniesienia łańcucha lub reakcji z obecnymi w układzie zanieczyszczeniami. Wyeliminowanie tych reakcji prowadzi do polimeryzacji nazwanej żyjącą, odkrytej przez Szwarca [3, 4] i opisaną po raz pierwszy w 1956 roku w odniesieniu do styrenu i izoprenu. W takim procesie ciężar cząsteczkowy polimeru rośnie liniowo wraz z konwersją monomeru, stopień polimeryzacji jest określony stosunkiem początkowych stężeń monomeru i inicjatora, a iloraz M_w/M_n ma wartość zbliżoną do jedności.

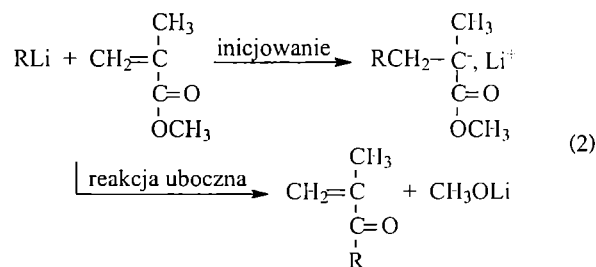
Odkrycie procesu żyjącego stanowiło przełom w badaniach polimeryzacji jonowej i umożliwiło otrzymanie nowych rodzajów polimerów, o specjalnej budowie i właściwościach, ze znanych już uprzednio monomerów. Podobne znaczenie miało odkrycie przez Zieglera [5] i Natte [6] niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu, a także stereospecyficznej polimeryzacji propylenu pod wpływem kompleksów tytanu, co zapoczątkowało rozwój polimeryzacji koordynacyjnej. Poszukiwania nowych monomerów zaczęły tracić tak istotne uprzednio znaczenie w kreowaniu postępu w dziedzinie metod otrzymywania polimerów.

Okazało się później, że procesy żyjące nie ograniczają się wyłącznie do polimeryzacji anionowej. W roku 1965 otrzymano po raz pierwszy w obecności inicjatorów kationowych żyjący polimer tetrahydrofuranu [7–9], a następnie na drodze polimeryzacji koordynacyjnej — żyjący polimer kaprolaktanu [10] i żyjące polimery oksiranów [11–13]. Ostatnio odkryto metodę kontrolowanej/żyjącej polimeryzacji rodnikowej [14], w tym polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (*skrót ang.:* ATRP) [15–19]. Proces, który z założenia wydawać się mógł nierealny, został jednak przeprowadzony.

Polimeryzacja żyjąca stanowi przedmiot szczególnego zainteresowania ze względu na możliwość otrzymania polimerów o przewidywanym ciężarze cząsteczkowym i małej polidispersyjności. Obecność w żyjącym polimerze reaktywnych grup końcowych pozwala ponadto na prowadzenie dalszych syntez i uzyskiwanie kopolimerów blokowych (liniowych lub rozgałęzionych) o zdefiniowanej budowie. Niniejszy artykuł zawiera przegląd niektórych ostatnio opublikowanych prac traktujących o żyjącej polimeryzacji jonowej. Przyjęta terminologia pochodzi z prac źródłowych. Poprawność stosowanych definicji jest ostatnio dyskutowana na łamach *Journal of Polymer Science* [20].

ANIONOWA POLIMERYZACJA METAKRYLANÓW I AKRYLANÓW

Metakrylan metylu należy do grupy polarnych monomerów winylowych zdolnych nie tylko do polimeryzacji rodnikowej, ale również ulegających polimeryzacji anionowej. W polimeryzacji tej, zwłaszcza wobec alkilów litu, mogą występować reakcje uboczne, w tym reakcja inicjatora z podstawnikiem [21, 22].



Ta ostatnia prowadzi do nieaktywnego metanolanu litu oraz ketonu alkilowowinyloвого, który może wbudować się w łańcuch polimeru [23]. Powstające wówczas nowe centrum aktywne charakteryzuje zwiększona stabilność, co zdecydowanie zmniejsza szybkość reakcji. Warto podkreślić, że użycie układu z kationem potasu jako przeciwjonem powoduje, iż tworzący się w tym przypadku metanolan potasu staje się drugim inicjatorem polimeryzacji i część makrocząsteczek zawiera na końcu łańcucha grupy metoksyłowe pochodzące z inicjatora [24].

W celu ograniczenia reakcji ubocznych zastosowano dodatki różnych czynników tworzących kompleksy z aktywnymi centrami (np. chlorek litu [25, 26]), lub też nowe układy inicjujące. Okazało się, że polimeryzacja metakrylanu metylu w roztworze toluenu wobec *sec*-butylolitu i *tert*-butylolitu w połączeniu z dodatkiem silanolanów litu jest procesem żyjącym [27, 28]. Wybrane krzemooorganiczne ligandy zapewniły efektywną stabilizację aktywnych centrów. Polimeryzacja przebiegała z dużą szybkością w temp. 0°C bez udziału reakcji zakańczenia łańcucha i prowadziła do wielkocząsteczkowego polimeru o $M_w/M_n < 1,2$, zawierającego 90% triad izotaktycznych. Posługując się metodą ^7Li NMR wykazano ponad-

to, że podczas polimeryzacji aktywne centra są otoczone pięcioma cząsteczkami *sec*-C₄H₉(CH₃)₂SiOLi.

Skutecznym ligandem zapobiegającym reakcjom ubocznym w polimeryzacji metakrylanu metylu okazał się również 2-(dimetyloamino)etanolan litu [29]. Reakcję prowadzono wobec difenyloheksylolitu w rozpuszczalnikach niepolarnych. Właściwy dobór parametrów procesu, czyli wzajemnego stosunku ligand/inicjator, rodzaju rozpuszczalnika, temperatury oraz stężenia inicjatora i monomeru, umożliwiał kontrolowany przebieg polimeryzacji.

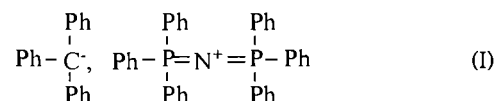
Podczas anionowej polimeryzacji metakrylanu metylu w toluenie, w obecności inicjatorów litowych z dodatkiem alkilów glinu, tworzą się asocjaty makrocząsteczek, określone jako koordynacyjna sieć łańcuchów polimeru, w której żyjące końce łańcucha są skoordynowane z grupami karbonyłowymi podstawnika [30, 31]. Dodatek estrów, np. piwalanu metylu lub ftalanu diizooktylowego, zapobiegał tworzeniu się takich asocjatów. W warunkach dostatecznie dużego stężenia estru uzyskiwano pierwszorzędową zależność konwersji monomeru od czasu, a produktem reakcji był polimer o wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych. Polimeryzacja miała charakter żyjący w przedziale temperatury od -78°C do 0°C. Podobne rezultaty osiągnięto dzięki wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej innych ligandów, w szczególności eterów koronowych, lub w wyniku dodania soli tetraalkiloamoniowych. Silne zasady Lewisa, jak np. tetrahydrofuran (THF) lub *N*-metylopirolidyna, także zapobiegały łączeniu się łańcuchów w sieć, ale w tych przypadkach konwersja monomeru nie była ilościowa, a rozkład ciężarów cząsteczkowych ulegał wyraźnemu poszerzeniu.

Stereospecyficzną żyjącą polimeryzację metakrylanów i akrylanów opisano w pracy [22]. Polimery syndiotaktyczne uzyskano w obecności układu *tert*-C₄H₉Li/R₃Al, a heterotaktyczne — pod wpływem *tert*-C₄H₉Li/bis(2,6-di-*tert*-butylofenoksy)metyloglinu. Polimer izotaktyczny otrzymano wobec innego rodzaju inicjatora, mianowicie *tert*-C₄H₉MgBr. Jednorodne, funkcjonalizowane polimery użyto następnie do syntezy polimerów i kopolimerów o bardziej złożonej architekturze — stereoblokowych lub gwiazdzistych.

Zastosowanie kompleksów halogenków tetraalkiloamoniowych ze związkami trialkilglinowymi umożliwiło prowadzenie żyjącej i kontrolowanej polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworze toluenu, w temp. < -20°C [32]. Ilościową konwersję monomeru uzyskiwano w ciągu kilku minut. Otrzymane polimery były syndiotaktyczne i charakteryzowały się wartościami $M_w/M_n < 1,05$. Proponowany mechanizm polimeryzacji zakładał istnienie równowagi pomiędzy trzema rodzajami aktywnych centrów o różnej reaktywności. Szersze informacje na temat zastosowania omawianych kompleksów w polimeryzacji metakrylanów i akrylanów można znaleźć w pracy [32].

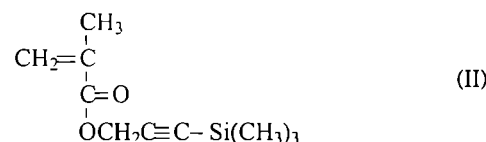
Układ zawierający anion trifenylometrylowy (Ph₃C⁻) i kation tetrafenylofosfoniowy (Ph₄P⁺) inicjował żyjącą

polimeryzację metakrylanu metylu w roztworze THF [34]. Stosowany do syntezy tego inicjatora chlorek trifenylometrylowy wymagał starannego odwodnienia, woda uczestniczyła bowiem w reakcjach ubocznych, powodując niepełną konwersję monomeru i znaczne poszerzenie rozkładu ciężarów cząsteczkowych. W obecności tego właśnie układu otrzymano także polimery akrylanu *n*-butylu i jego blokowe kopolimery z metakrylanem metylu; reakcje te jednak nie zachodziły według mechanizmu żyjącego. Anion trifenylometrylowy, ale z przeciwnym bis(trifenylofosforoanilideno)amoniowym (PNP⁺) (I):



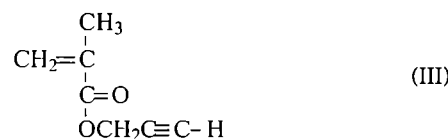
w roztworze THF okazał się również wolnym od metalu inicjatorem żyjącej polimeryzacji metakrylanu metylu [35]. W tym przypadku przebieg reakcji zależał od sposobu otrzymania inicjatora, a ściślej biorąc od rodzaju jego prekursora. Polimeryzacja żyjąca i kontrolowana zachodziła wobec inicjatora otrzymanego w reakcji metatezy Ph₃CK z PNPCLi. W reakcji tej powstawała sól nieorganiczna (KCl) nierozpuszczalna w THF. Użycie Ph₃CLi do syntezy, w której jednym z produktów był rozpuszczalny LiCl, ograniczało w końcowym efekcie szybkość polimeryzacji i prowadziło do zwiększonej polidispersyjności polimeru. Przyjęto, że wówczas wzrost łańcucha zachodził na enolanach litu.

Anionowa polimeryzacja metakrylanu 3-trimetylosililo-2-propynylu (II):



a także metakrylanów 2-butynylu i 3-pentynylu w roztworze THF wobec 1,1-bis[(4'-trimetylosililo)fenylo]-3-metylopentylolitu z dodatkiem LiCl, bądź też w obecności układu difenylometrylopotas/dietylocynk zachodziła ilościowo w temp. -78°C [36]. Tak otrzymane polimery miały przewidywane ciężary cząsteczkowe i $M_w/M_n < 1,1$.

Polimeryzacja metakrylanu 2-propynylu



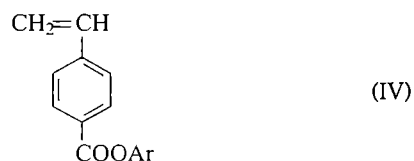
prowadziła natomiast do polimerów o ciężarach cząsteczkowych większych od oczekiwanych i o $M_w/M_n < 1,3$, co wskazywało na reakcję uboczną, zachodzącą z udziałem kwaśnego protonu acetylenowego. Polimery tego metakrylanu o dobrze zdefiniowanej strukturze łańcucha uzyskano w wyniku eliminacji grup trimetylosililowych z poli(metakrylanu 3-trimetylosililo-2-propynylu) na drodze jego reakcji z węglanem potasu.

Anionowa polimeryzacja metakrylanów fluoroalkilowych — 2,2,2-trifluoroetylu, 2-(perfluorobutylo)etylu i 2(perfluorooktylo)etylu — wobec 1,1-difenylo-3-metylopentylolitu z dodatkiem chlorku litu przebiegała w THF w temp. -78°C w ciągu 1 h [37]. Polimery, otrzymywane z ilościową wydajnością, miały ciężary cząsteczkowe przewidywane na podstawie początkowych stężeń monomeru i inicjatora i charakteryzowały się wartościami $M_w/M_n < 1,15$. W wyniku żyjącej polimeryzacji anionowej wybranych monomerów otrzymano również dobrze zdefiniowane kopolimery triblokowe typu ABC.

Dyskusję mechanizmów żyjącej anionowej polimeryzacji metakrylanów i akrylanów przeprowadzono w pracach [38, 39].

ANIONOWA POLIMERYZACJA INNYCH MONOMERÓW WINYLOWYCH

Difenylo-3-metylopentylolitu i inne inicjatory z przeciwjonem litowym, potasowym lub cezowym zastosowano do inicjowania anionowej polimeryzacji szeregu 4-winylobenzoatesów [40]:

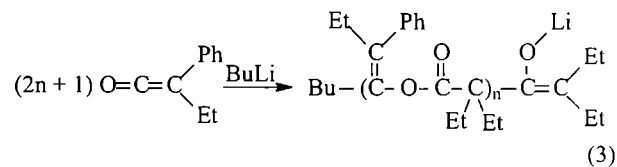


Przewidywane ciężary cząsteczkowe oraz wartości $M_w/M_n < 1,1$ uzyskano w przypadku monomerów z dużymi podstawnikami aryłowymi. Przeszkody steryczne wokół estrowych grup karbonylowych okazały się czynnikami decydującymi o możliwości otrzymania polimerów o dobrze zdefiniowanej strukturze łańcucha. Uzyskano również kopolimery z izoprenem, styrenem i metakrylanem *tert*-butylu.

Dobrze zdefiniowane, funkcjonalizowane polimery styrenu i izoprenu zawierające ugrupowania monosacharydowe otrzymano w reakcji terminacji żyjącego polimeru z udziałem odpowiednich pochodnych chlorku benzylu [41]. Polimery tego typu, otrzymywane uprzednio na drodze polimeryzacji rodnikowej monomerów winylo- lub w wyniku chemicznej modyfikacji konwencjonalnych polimerów, wykazywały właściwości od hydrofilowych do hydrofobowych, były biodegradowalne i znajdowały zastosowanie w farmacji.

Inne zastosowanie znalazły produkty kopolimeryzacji styrenu z 1,2-bis(4-etynylofenylo)etanem prowadzone wobec *sec*-butylolitu w benzenie [42]. Otrzymanymi w ten sposób żyjącymi łańcuchami inicjowano następnie polimeryzację metakrylanu *tert*-butylu, uzyskując z dobrą wydajnością nierozpuszczalny polimer blokowy. Hydroliza grup estrowych umożliwiła ostatecznie otrzymanie usieciowanego polimeru amfifilowego, wykazującego właściwości charakterystyczne dla hydrożeli.

Żyjącą polimeryzację ketenu etylenofenylowego w roztworze THF przeprowadzono w temp. -20°C wobec BuLi jako inicjatora [43]:



Całkowitą konwersję monomeru uzyskano po upływie 5 min otrzymując poliester o $M_w/M_n < 1,1$. Badania kinetyczne wykazały, że polimeryzacja jest reakcją pierwszego rzędu względem monomeru, a ciężar cząsteczkowy produktu rośnie liniowo wraz z konwersją monomeru.

Anionowa żyjąca polimeryzacja *N,N*-dimetyloakryloamidu i *N,N*-dietyloakryloamidu w THF, inicjowana 1,1-difenylo-3-metylopentylolitem lub difenylo-3-metylopentylolitem zawierającym dodatek $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$, zachodziła powoli nawet w temp. 30°C , prowadząc do polimerów o założonym ciężarze cząsteczkowym i małej polidispersyjności [44]. Produkty otrzymane wobec inicjatora potasowego z dodatkiem $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ charakteryzowały się konfiguracją heterotaktyczną, otrzymane w obecności inicjatora litowego i $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ były syndiotaktyczne, a bez udziału $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ — izotaktyczne. Efekt ten przypisano koordynacji związku boru na rosnącym anionie enolanowym.

Polimery dialkiloakryloamidów otrzymane przy użyciu wymienionego już wcześniej 1,1-bis[(4'-trimetylosililo)fenylo]-3-metylopentylolitu były izotaktyczne, ale miały szeroki rozkład ciężarów cząsteczkowych [45]. Dodatek dietylocynku pozwalał na uzyskanie $M_w/M_n < 1,1$, a poli(*N,N*-dietyloakryloamid) syntetyzowany w takich warunkach był syndiotaktyczny; dodatek LiCl prowadził do polimeru izotaktycznego. Polimer heterotaktyczny otrzymano natomiast wobec 1,1-bis[(4'-trimetylosililo)fenylo]-3,3-difenylopropylolitu i $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$. Przyjęto, że za obserwowane efekty odpowiedzialna jest koordynacja dietylocynku z rosnącym anionem enolanowym.

Anionowa polimeryzacja pochodnych styrenu z grupami etynylowymi inicjowana dipotasową pochodną oligo(α -metylostyrenu) lub *sec*-butylolitem w roztworze THF była również procesem żyjącym [46]. Reakcja zachodziła ilościowo w ciągu 30 min w temp. -78°C . Polimery charakteryzowały się przewidywanymi ciężarami cząsteczkowymi i wartościami $M_w/M_n < 1,03$ —1,15. Otrzymano również szereg nowych kopolimerów z izoprenem, styrenem, 2-winylopirydyną i metakrylanem *tert*-butylu, o dobrze zdefiniowanej strukturze łańcucha.

Przegląd omawianych tu metod syntezy i właściwości polimerów o różnej architekturze, w tym liniowych homopolimerów styrenu, butadienu, ich kopolimerów, a także polimerów o budowie gwiazdzistej z końcowymi grupami dimetyloaminowymi i sulfobetainowymi, przedstawiono w pracy [47].

POLIMERYZACJA KATIONOWA I KOORDYNACYJNA MONOMERÓW WINYLOWYCH ORAZ POLIMERYZACJA Z OTWARCIEM PIERŚCIENIA

Nową metodę otrzymywania liniowego poliizobutyleny oraz kopolimerów izobutyleny o budowie gwiazdzistej oparto na prowadzeniu kolejno po sobie następujących dwóch procesów żyjących przebiegających wg różnych mechanizmów [48]. Na pierwszym etapie w wyniku polimeryzacji kationowej syntetyzowano żyjący poliizobutylen, który dzięki ilościowej terminacji przekształcano w pochodne 1,1-difenylo-1-metoksylole lub 2,2-difenylo-1-metoksylole i następnie poddawano metalacji w reakcji ze stopem K/Na w THF. Otrzymany w taki sposób stabilny makrokarboanion używano na drugim etapie do inicjowania żyjącej anionowej polimeryzacji metakrylanu *tert*-butylu. Hydroлиза grup estrowych prowadziła ostatecznie do amfifilowego kopolimeru blokowego. Zastąpienie przeciwjonu potasowego kationem litu (dzięki dodaniu do mieszaniny reakcyjnej nadmiaru LiCl) umożliwiło uzyskanie makroinicjatora dogodnego w anionowej polimeryzacji metakrylanu metylu. W opisany sposób uzyskano szereg nowych termoplastycznych elastomerów o budowie blokowej typu ABA i kopolimerów gwiazdzistych zawierających w pozycji centralnej segmenty izobutylene.

Kationowa polimeryzacja indenu inicjowana chlorkiem kumylu i chlorkiem cyny w roztworze chlorku metylenu w temp. -15°C była procesem kontrolowanym do chwili uzyskania polimeru o ciężarze cząsteczkowym równym 20 000 [49]. Dalszej propagacji towarzyszyła powolna reakcja przeniesienia łańcucha na monomer ($k_{tr}/k_p = 9 \cdot 10^{-4}$), na którą wpływała zmieniająca się wraz z konwersją monomeru stała dielektryczna środowiska reakcji. Bimodalny rozkład ciężarów cząsteczkowych przypisano propagacji zarówno na wolnych jonach, jak i na parach jonowych.

Powolne inicjowanie żyjącej polimeryzacji izobutyleny stwierdzono w przypadku użycia jako inicjatorów halogenków benzylu w połączeniu z TiCl_4 jako koinicjatorem oraz z dodatkiem *N,N*-dimetyloacetamidu [50]. Reakcję prowadzono w mieszaninie rozpuszczalników CH_2Cl_2 /heksan w temp. -78°C . Zastosowanie chlorku 2,4,6-trimetylobenzylu doprowadziło do otrzymania asymetrycznego poliizobutyleny o reaktywnych grupach końcowych. W podobnych warunkach, ale z inicjatorem dwufunkcyjnym otrzymano pochodną poliizobutyleny z ugrupowaniem 1-chloro-1-fenylloetylowym [51]. Po dodaniu do tego układu styreny uzyskano kopolimer zawierający bloki polistyrenowe przyłączone do segmentów poliizobutylenowych. Kopolimer ten określono jako potencjalny makroinicjator rodnikowej polimeryzacji z przeniesieniem atomu.

Przegląd problemów dotyczących żyjącej kationowej polimeryzacji monomerów winyloowych można znaleźć w pracy [52].

Żyjąca koordynacyjna polimeryzacja makromonomeru polieterowego — poli(tlenku etylenu) zakończonych grupami allenowymi — wobec (allilo)NiOCOCF₃ jako katalizatora prowadziła do poliallenów z bocznymi łańcuchami polioksyetylenowymi [53]. Korzystając na przykład z polieteru o $M_n = 590$ otrzymano z dużą wydajnością polimer o $M_n = 39\,800$ i $M_w/M_n = 1,13$. Uzyskano również kopolimery blokowe poli(tlenku etylenu) z różnymi pochodnymi allenu, a także z 1-fenylloetylo-izonitrylem, o regulowanym ciężarze cząsteczkowym i składzie. Podano, że kopolimery te mogą służyć jako środki powierzchniowo czynne.

Taki sam rodzaj katalizatora niklowego, ale z dodatkiem różnych karboksylanów jako ligandów, zastosowano uprzednio w polimeryzacji koordynacyjnej *n*-oktyloksyalenu [54]. Ligandy z grupami elektronoakceptorowymi umożliwiły prowadzenie procesu żyjącego i otrzymanie z dużą wydajnością polimerów o przewidywanych ciężarach cząsteczkowych i małej polidispersyjności, natomiast brak tego rodzaju podstawników w cząsteczce ligandu powodował powstawanie oligomerycznych produktów ubocznych.

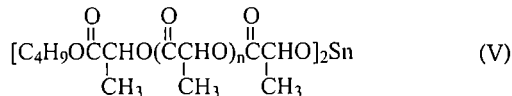
Syntezę polimerów o $M_w/M_n < 1,1$ realizowano także przy użyciu ligandów halogenkowych.

Katalizatora alliloniklowego użyto w polimeryzacji koordynacyjnej *N*-allenilo- γ -butyrolaktamu o pięcioczłonowym pierścieniu amidowym. Reakcja przebiegała w obecności ligandu trifluoroocetanowego z dodatkiem trifenylofosfiny, prowadząc z dużą wydajnością do polimerów o wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych [55].

Mechanizmy kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia, w tym polimeryzacji żyjącej, przedyskutowano w pracy [56]. W polimeryzacji tlenku propylenu i epichlorohydryny inicjowanej kwasem wobec akrylanu hydroksyetylu [57] powstawały liniowe oligoetery o $M_w/M_n < 1,2$ pozbawione domieszki produktów cyklicznych, obserwowanych zwykle w przypadku użycia inicjatorów kationowych. Do stopnia polimeryzacji wynoszącego 15 w przypadku tlenku propylenu i 20 w odniesieniu do epichlorohydryny proces był żyjący. Dopiero po osiągnięciu większych ciężarów cząsteczkowych obserwowano występowanie reakcji ubocznych. Otrzymane makromonomery ulegały rodnikowej homopolimeryzacji lub kopolimeryzacji ze styrenem, dając produkty o M_n rzędu 10^4 .

W pracy [58] omówiono metody żyjącej polimeryzacji ϵ -kaprolaktanu i laktydów, oligomeryzacji γ -butyrolaktanu, jak również metody otrzymywania blokowych i statystycznych kopolimerów ϵ -kaprolaktanu z laktydami. Wykazano, że niepolimeryzujący γ -butyrolakton tworzy wielocząsteczkowe kopolimery z ϵ -kaprolaktanem, zawierające do 50% merów γ -butyrolaktanu. Ciężar cząsteczkowy tych kopolimerów regulowano doborem początkowych stężeń komonomerów i inicjatora. Wprowadzenie statystycznie rozmieszczonych merów γ -butyrolaktanu w łańcuch poli(ϵ -kaprolaktanu) zwiększyło termiczną stabilność tego ostatniego.

Polimeryzacja L,L-dilaktydu inicjowana $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ okazała się kontrolowanym procesem żyjącym [59, 60]. Inicjowanie następowało szybko i ilościowo; nie obserwowano reakcji zakończenia łańcucha i transestryfikacji. Obydwe grupy alkoksylanowe w cząsteczce inicjatora zapoczątkowały wzrost łańcuchów polimeru, a monomer reagował z otwarciem wiązania acyl-tlen, dając produkt o budowie:



Polimeryzacja była stosunkowo szybka (stała szybkości wzrostu $k_p = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ w roztworze THF w temp. 80°C). Zastosowany układ inicjujący po raz pierwszy zapewniał całkowitą kontrolę przebiegu polimeryzacji dilaktydu w szerokim zakresie ciężarów cząsteczkowych: od 10^3 do rzędu 10^6 .

Kontrolowaną polimeryzację z otwarciem pierścienia 1,3-dioksapanu-2-onu, czyli siedmioczłonowego cyklicznego węglanu, wobec układu $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ opisano w pracy [61]. Ciężar cząsteczkowy polimeru zależał od ilości wprowadzonej wody, a wartości M_w/M_n otrzymanych polimerów mieściły się w przedziale 1,11–1,17. Przyjęto, że wzrost łańcucha rozpoczynał w tym przypadku atak cząsteczki wody na monomer aktywowany przez chlorowodor. Podobne rezultaty uzyskano stosując jako inicjatory $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ i $(\text{izo-C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ w obecności HCl [62]. Polimeryzacja wymienionego cyklicznego węglanu i 5,5-dimetylo-1,3-dioksanu-2-on miała charakter żyjący i przebiegała poprzez insercję cząsteczki monomeru do wiązania bor-tlen.

PODSUMOWANIE

Przedstawiony przegląd prac nad żyjącą polimeryzacją jonową opiera się na treści publikacji pochodzących w głównej mierze z okresu ostatnich kilku lat. Przeważały wśród nich artykuły dotyczące anionowej polimeryzacji metakrylanów i akrylanów, jednak procesy żyjące badano również w odniesieniu do polimeryzacji szeregu innych monomerów winylowych i heterocyklicznych. Należy się spodziewać, że ten kierunek badań będzie nadal intensywnie rozwijany w najbliższych latach ze względu na korzyści wynikające z syntezy polimerów o ściśle zdefiniowanej strukturze.

LITERATURA

[1] Szwarc M., Van Beylen M.: „Ionic Polymerization and Living Polymers”, Introduction, Chapman and Hall, Nowy Jork 1993. [2] Praca zbiorowa: „Ions and Ion Pairs in Organic Reactions” (red. Szwarc M.), t. 1 i 2, Wiley-Interscience, Nowy Jork 1972 i 1974. [3] Szwarc M.: *Nature* 1956, 178, 1168. [4] Szwarc M., Levy M., Milkovich R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2656. [5] Ziegler K. E., Holzkamp E., Breil H., Martin H.: *Angew. Chem.* 1955, 67, 541. [6] Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantica E., Mazzanti G., Moraglio S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 1708. [7] Dreyfuss M. P., Dreyfuss P.: *Polymer* 1965, 6, 93. [8]

Bawn C. E. H., Bell R. M., Ledwith A.: *Polymer* 1965, 6, 95. [9] Vofsi D., Tobolsky A. V.: *J. Polym. Sci. A* 1965, 3, 3261. [10] Osgan M., Teyssié P.: *J. Polym. Sci. B* 1967, 5, 789.

[11] Aida T., Inoue S.: *Macromolecules* 1980, 14, 1162; 1166. [12] Inoue S., Aida T.: *Makromol. Chem. Symp.* 1986, 6, 217. [13] Inoue S., Aida T., Sugimoto H., Kawamura C., Kuroki M.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1994, 88, 117. [14] *Pat. USA* 4 581 429 (1986). [15] Wang J. S., Matyjaszewski K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614. [16] Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T.: *Macromolecules* 1995, 28, 1721. [17] Percec V., Barboiu B.: *Macromolecules* 1995, 28, 7970. [18] Matyjaszewski K., Gaynor S. G.: *ACS Symp. Series* 1998, 685, 396. [19] Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K.: *Polimery* 2001, 46, 453; 575; 663. [20] Darling T. R., Davis T. P., Fryd M., Gridnev A. A., Haddleton D. M., Ittel S. D., Matheson R. R. Jr., Moad G., Rizzardo E.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2000, 38, 1706 i załączone tam komentarze.

[21] Bywater S.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1999, 37, 4467. [22] Katada K., Kitayama T.: *Polym. Int.* 2000, 49, 11. [23] Schlaad H., Müller A. H. E., Kolshorn H., Krüger R. P.: *Polym. Bull.* 1995, 35, 169. [24] Stolarzewicz A., Morejko-Buż B., Neugebauer D.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000, 14, 1. [25] Wang J. S., Bayard Ph., Jérôme R., Varschney S. K., Teyssié Ph.: *Macromolecules* 1994, 27, 4890. [26] Yaki-mansky A. V., Müller A. H. E., Van Beylen M.: *Macromolecules* 2000, 33, 5686. [27] Zundel T., Teyssié P., Jérôme R.: *Macromolecules* 1998, 31, 2433. [28] Zundel T., Zune C., Teyssié P., Jérôme R.: *Macromolecules* 1998, 31, 4089. [29] Marchal J., Fontanille M., Gnanou Y.: *Macromol. Symp.* 1998, 132, 249. [30] Schlaad H., Schmitt B., Müller A. H. E., Jungling S., Weiss H.: *Macromolecules* 1998, 31, 573.

[31] Schlaad H., Schmitt B., Müller A. H. E., Jungling S., Weiss H.: *Macromol. Symp.* 1998, 32, 293. [32] Schlaad H., Müller A. H. E.: *Macromolecules* 1998, 31, 7127. [33] Schlaad H., Schmitt B., Müller A. H. E.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1389. [34] Zagala A. P., Dimov D., Hogen-Esch T. E.: *Macromol. Symp.* 1998, 132, 309. [35] Königsmann H., Jungling S., Müller A. H. E.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 758. [36] Ishizone T., Uehara G., Hirao A., Nakahama S., Tsuda K.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1827. [37] Ishizone T., Sugiyama K., Sakano Y., Mori H., Hirao A., Nakahama S.: *Polym. J.* 1999, 31, 983. [38] Teyssié P., Baran J., Dubois P., Jérôme R., Wang J. S., Yu J. M., Yu Y. S.: *Macromol. Symp.* 1998, 132, 303. [39] Hatada K., Kitayama T.: *Polym. Int.* 2000, 49, 11. [40] Ishizone T., Kato H., Yamazaki D., Hirao A., Nakahama S.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1077.

[41] Hayashi M., Loykulant S., Hirao A., Nakahama S.: *Macromolecules* 1998, 31, 2057. [42] Endo T., Ohshima A., Nomura R., Mizutani Y.: *Polym. Sci. Polym. Chem.* 2000, 38, 2543. [43] Sudo A., Uchino S., Endo T.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2000, 38, 1073. [44] Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S.: *Macromolecules* 2000, 33, 4411. [45] Kobayashi M., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S.: *Macromolecules* 1999, 32, 6466. [46] Ishizone T., Uehara G., Hirao A., Nakahama S., Tsuda K.: *Macromolecules* 1998, 31, 3764. [47] Hadjichristidis N., Pispas S., Pitsikalis M.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 875. [48] Feldthusen J., Iván B., Müller A. H. E.: *Macromolecules* 1998, 31, 578. [49] Givchchi M., Tardi M., Polton A., Sigwalt P.: *Macromolecules* 2000, 33, 710. [50] Held D., Iván B., Müller A. H. E.: *Macromolecules* 1998, 31, 7199.

[51] Iván B., Chen X. Y., Kops J., Batsberg W.: *Macromol. Rapid Commun.* 1998, 19, 15. [52] Sigwalt P.: *Macromol. Symp.* 1998, 132, 127. [53] Taguchi M., Tomita I., Yoshida Y., Endo T.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1025. [54] Takagi K., Tomita I., Nakamura Y., Endo T.: *Macromolecules* 1998, 31, 2779. [55] Takagi K., Tomita I., Endo T.: *Macromolecules* 1998, 31, 6747. [56] Penczek S.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2000, 38, 1919. [57] Biedroń T., Brzezińska K., Kubisa P., Penczek S.: *Polym. Int.* 1995, 56, 241. [58] Duda A., Biela T., Libiszowski J., Penczek S., Dubois P., Mecerreyes D., Jérôme R.: *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, 59, 215. [59] Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 2000, 33, 1964. [60] Duda A., Penczek S., Kowalski A., Libiszowski J.: *Macromol. Symp.* 2000, 153, 41.

[61] Shibasaki Y., Sanda F., Endo T.: *Macromolecules* 2000, 33, 3590. [62] Shibasaki Y., Sanda F., Endo T.: *Macromolecules* 2000, 33, 3630.

Otrzymano 10 IX 2001 r.