

СИНТЕЗ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ТЕРПОЛИМЕРОВ И ИХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. А. М. Аладышев¹, А. Н. Клямкина¹, П. М. Недорезова^{1*}, Е. В. Киселева¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019;
после доработки 14.05.2019;
принята в печать 20.06.2019

Проведено исследование терполимеризации этилен-пропилен-5-этилиден-2-норборнена в среде жидкого пропилена с использованием катализаторов на основе металлоценов с симметрией C_2 и C_s , различающихся природой мостиков и лигандов, активированных метилалюмоксаном. Показано, что изученные металлоцены C_2 -симметрии не обеспечивают синтез терполимеров, сочетающих высокую молекулярную массу и хорошее внедрение диена. В присутствии металлоцена C_s -симметрии $Ph_2CCr(Flu)ZrCl_2$ с высокой активностью были получены терполимеры с молекулярной массой 120 000–160 000 и содержанием диена 2.0–5.3 мас.%. Синтезированы новые гетерофазные композиции на основе изотактического полипропилена и этилен-пропилен-диеновых терполимеров, обладающие хорошим балансом между прочностью и эластичностью.

Ключевые слова: терполимеризация, металлоценовые катализаторы, пропилен, этилен, 5-этилиден-2-норборнен, жидкий пропилен, полимер-полимерные гетерофазные композиции, физико-механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X2007002X

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеризация пропилена с большим количеством этилена или их терполимеризация с диенами приводит к получению аморфных каучукоподобных материалов — быстрорастущего класса эластомеров [1, 2]. Материалы на основе тройного этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ) благодаря высокой стойкости к окислительному, озонному, тепловому старению и хорошим физико-механическим свойствам нашли широкое применение в автомобильной, медицинской, строительной, кабельной и других отраслях промышленности. В связи с тем, что потребность в этих материалах постоянно растет, особое внимание уделяется поиску эффективных катализаторов для синтеза СКЭПТ.

Для синтеза СКЭПТ используют как традиционные катализаторы Циглера–Натта, главным образом на основе соединений ванадия и реже — титана, так и гомогенные металлоценовые катализаторы [3, 4]. Однако ванадиевые катализаторы характеризуются низким выходом конечного продукта и за счет наличия различных активных центров — широким молекулярно-массовым распределением (ММР), что ограничивает применение материалов, полученных с их исполь-

зованием. При применении в синтезе СКЭПТ титановых катализаторов образуются композиционно-неоднородные блочные последовательно-сти этилена и пропилена, которые способствуют нежелательной кристалличности полимеров [5]. В настоящее время металлоцены (МЦ) являются одними из наиболее перспективных катализаторов, используемых для получения новых полимерных материалов на основе полиолефинов [6–8]. Гомогенные металлоценовые системы позволяют не только регулировать микроструктуру полимерных цепей, но и получать однородные по композиционному составу полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками [9].

При синтезе олефиновых терполимеров основной проблемой является выбор катализаторов, обеспечивающих достаточно хорошее внедрение диенов и высокую молекулярную массу полимеров. Большинство работ по исследованию терполимеризации этилен-пропилен-диенов в присутствии металлоценовых катализаторов выполнены при проведении реакции терполимеризации в растворе [10–12]. Известно, что синтез полипропилена (ПП) в среде жидкого мономера обеспечивает получение полимеров не только с высокой актив-

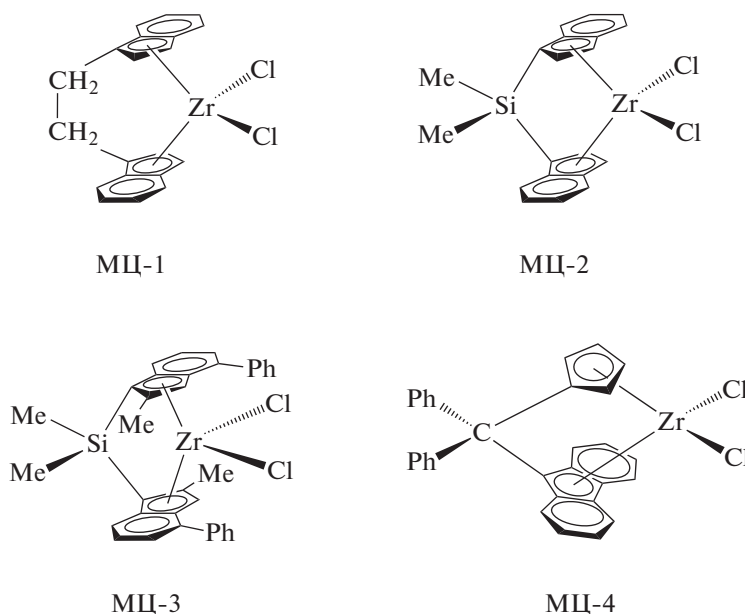


Рис. 1. Структуры металлоценов.

ностью, но и с максимально возможной для данного МЦ молекулярной массой [13]. Отметим, что работ, посвященных исследованию процессов терполимеризации этилен-пропилен-диена в среде жидкого пропилена, в литературе практически нет.

Большой интерес представляет применение металлоценовых катализаторов в процессах синтеза реакторных гетерофазных полимер-полимерных композиций на основе ПП и СКЭПТ. Как известно, композиционные материалы ПП–СКЭПТ могут быть получены методом механического смешения в расплаве или непосредственно в ходе полимеризации в реакторе [1, 14, 15]. Преимуществом реакторных гетерофазных терполимеров по сравнению с механическими смесями является возможность получения полимеров с улучшенным балансом свойств, позволяющим широко использовать эти материалы в промышленности – от гибких упаковочных пленок до жестких, ударопрочных материалов и инженерных пластиков. Это объясняется тем, что как распределение по размерам частиц в дисперсной фазе, так и распределение терполимера в материале является более однородным и может регулироваться в зависимости от условий процесса. Кроме того, в отличие от механических смесей эта однородность сохраняется и при введении достаточно большого количества терполимера.

Цели настоящей работы – синтез и исследование этилен-пропилен-диеновых терполимеров и гетерофазных полимер-полимерных композиций на основе терполимеров и изотактического ПП (иПП), полученных путем полимеризации в сре-

де жидкого пропилена в присутствии металлоценовых катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Реакцию терполимеризации этилен-пропилен-диена проводили в присутствии четырех металлоценов, активированных метилалюмоксаном (MAO): изоспецифические комплексы C_2 -симметрии, различающиеся природой мостиков и заместителями в инденильном лиганде – *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (МЦ-1), *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (МЦ-2), *rac*-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂ (МЦ-3), синдиоспецифический металлоцен C_s -симметрии Ph₂CCp(Flu)ZrCl₂ (МЦ-4).

Структуры этих МЦ представлены на рис. 1. Металлоцен Et(Ind)₂ZrCl₂ приобретен на фирме “Merck” (Германия); Me₂SiInd₂ZrCl₂ синтезирован в МГУ в лаборатории проф. Д.А. Леменовского по методике, описанной в работе [16]; Me₂Si(4-Ph-2-MeInd)₂ZrCl₂ приобретен на фирме “Boulder Scientific Co”; Ph₂C(CpFlu)ZrCl₂ синтезирован в МГУ в лаборатории проф. Д.А. Леменовского по методике, описанной в работе [17].

Метилалюмоксан фирмы “Witco” применяли в виде 10%-ного раствора в толуоле, расфасованного в стеклянные ампулы. В качестве диена использовали 5-этилен-2-норборнен (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) фирмы “Sigma-Aldrich”, который предварительно сушили над CaH₂ и перегоняли в токе аргона. Пропилен полимеризационной степени чистоты (99.6 об.%), полученный от ООО “НПП “Нефтехимия”, и этилен полимеризаци-

онной степени чистоты (99.9 об.%) использовали без дополнительной очистки.

Методика синтеза

Получение композиций на основе иПП и этилен-пропилен-диенового терполимера проводили в две стадии. На первой стадии в среде жидкого мономера в режиме полного заполнения реактора и температуре 60 °С в присутствии МЦ-3, активированного МАО, синтезировали иПП с молекулярной массой $\sim 700\,000$, $M_w/M_n \sim 2$ и индексом изотактичности 90% [18]. На второй стадии в присутствии синтезированного ПП вели терполимеризацию этилен-пропилен-диена.

Терполимеризацию этилен-пропилен-диен проводили в среде жидкого пропилена при постоянном давлении этилена. Формирование каталитической системы осуществляли непосредственно в реакторе полимеризации. Процесс проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 200 мл, заполненном жидким пропиленом на 2/3 объема. Давление в реакторе было равно давлению насыщенных паров пропилена при температуре полимеризации, которую варьировали от 30 до 60 °С. В реактор с включенной мешалкой после термостатирования вводили этилен из мерного баллона до заданного давления, которое в ходе опыта поддерживали постоянным путем введения дополнительного количества этилена. Давление этилена в реакционной зоне изменяли от 15 до 30 атм. Концентрацию этилена в жидком пропилене рассчитывали по уравнению Генри с использованием констант растворимости этилена в н-гептане, определенных по данным работы [19].

После этого в реактор последовательно подавали МАО и катализатор при непрерывном перемешивании реакционной среды. Затем с помощью калиброванного шприца вводили заданное количество 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ). Время проведения терполимеризации варьировали от 30 до 200 мин. Полученные полимеры обрабатывали этиловым спиртом и сушили до постоянной массы.

Анализ полимеров

Образцы полимеров исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе PERKIN-ELMER 1720 FTIR. Спектры тонких пленок записывали при разрешении 2 см^{-1} . Содержание этилена и пропилена в образцах определяли по относительной интенсивности полос абсорбции при 720 и 1377 см^{-1} [20].

Теплофизические характеристики образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC-7 фирмы "PERKIN-ELMER". При этом образцы массой 3–8 мг в закрытых алюми-

ниевых капсулах при 1-ом и 2-ом плавлениях нагревали в токе азота со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Содержание диена в терполимере определяли методом озонирования двойных связей на приборе АДС-5М [21]. Чувствительность прибора — 10^{-12} (моль двойных связей)/г. Использовали растворы терполимеров в CCl_4 с концентрацией 1.5–2.5 г/л.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров исследовали методом гель-проникающей хроматографии на высокотемпературном гель-хроматографе "Waters 150 C". Анализ проводили в *o*-дихлорбензоле при 140°C и скорости потока 0.5 мл/мин с использованием линейной колонки μ -Styragel HT. Концентрация раствора полимера в *o*-дихлорбензоле составляла 0.04%. Для расчета величин молекулярных масс использовали универсальную калибровку по полистиролу.

Образцы для исследования механических свойств при растяжении готовили методом горячего прессования в виде лопаток (сечение — $0.6 \times 5\text{ мм}$, длина базы — 35 мм). Деформационное поведение композиций при одноосном растяжении исследовали с помощью разрывной машины "Инстрон 1122" при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин [22]. Из диаграмм деформации определяли напряжение при удлинении на 100% (M_{100}), предельную прочность (σ_p) и удлинение при разрыве (ϵ_p). В качестве меры эластичности использовали величину остаточного удлинения, ϵ_{100} , выраженную в процентах и определяемую из уравнения $\epsilon_{100} = (L_1 - L_0)/L_0 \cdot 100$, где L_1 — конечная длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 100%, L_0 — исходная длина образца.

Для измерения твердости полимеров дюрометром Шора образцы толщиной 5 мм готовили методом горячего прессования. При исследовании применяли прибор со шкалой А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные по тройной полимеризации этилен-пропилен-ЭНБ'а в массе пропилена в присутствии металлоценов МЦ-1–МЦ-4, активированных МАО. Терполимеризацию в присутствии МЦ-1/МАО, МЦ-2/МАО и МЦ-3/МАО проводили при 30°C , а в присутствии МЦ-4/МАО — в интервале температур 30–60 °С.

Как видно из табл. 1, при использовании системы МЦ-1/МАО увеличение концентрации ЭНБ в реакционной смеси с 0.1 до 0.3 моль/л не оказывает значительного влияния на активность каталитической системы (опыты № 1 и № 2). В присутствии этой каталитической системы ЭНБ внедряется достаточно хорошо. Можно отметить, что при более высоком содержании этилена в реакционной смеси диен внедряется лучше. Синте-

Таблица 1. Терполимеризация пропилен-этилен-5-этилиден-2-норборнена в присутствии металлоценовых каталитических систем при 30 °С в среде жидкого пропилена

№ опыта	МЦ	[МЦ] · 10 ⁻⁶ , моль/л	Состав реакционной смеси		τ, мин	Приведенная активность, кг/ммоль Zr · ч	Состав терполимера		M _w · 10 ⁻³	$\frac{M_w}{M_n}$
			Э/П, моль/моль	ЭНБ, моль/л			Э, мас.%	ЭНБ, мас.%		
1	МЦ-1	5.0	0.15	0.3	90	39	41	2.5	60	2.1
2	МЦ-1	2.6	0.25	0.1	90	42	65	3.8	67	2.5
3	МЦ-2	3.5	0.15	0.1	60	57	30	2,1	77	2.3
4	МЦ-3	2.0	0.28	0.1	30	61	30	1.3	350	3.0
5	МЦ-4	2.7	0.23	0.2	200	19	50	4.1	160	2.0
6	МЦ-4*	2.7	0.3	0.1	165	26	56	1.9	140	1.9
7	МЦ-4**	2.6	0.28	0.1	200	35	43	2.3	120	2.0

Примечание. Условие терполимеризации: Al/Zr = 5000–9000 моль/моль; τ – время терполимеризации.

* Терполимеризация при 40 °С.

** Терполимеризация при 60 °С.

зированы терполимеры с молекулярной массой $M_w = 60000–67000$. Содержание этилена в терполимере варьировали от 41 до 65 мас.%, содержание ЭНБ – от 2.5 до 3.8 мас.%.

Показано, что при полимеризации в присутствии МЦ-2/МАО активность этой каталитической системы несколько выше, чем системы МЦ-1/МАО, а содержание этилена и диена в терполимере ниже (опыт № 3). Были получены терполимеры с молекулярной массой $M_w 75000–77000$ и содержанием ЭНБ 2.0–2.2 мас.%.

Для синтеза терполимеров с более высокой молекулярной массой использовали каталитическую систему МЦ-3/МАО, обеспечивающую получение высокомолекулярного иПП. Известно, что при полимеризации пропилена присутствие алкильных заместителей в положении 2 и арильных заместителей в положении 4 в инденильных лигандах металлоценового катализатора приводит к уменьшению скорости реакций обрыва цепи в результате реакций бэтта-гидридного элиминирования на металл и координированный мономер. В результате этих реакций уменьшается доля аномальных присоединений мономера в полимерной цепи, что приводит к повышению температуры плавления полимера [23, 24], и увеличивается ММ полипропилена. При использовании МЦ-3/МАО было установлено, что введение даже небольшого количества диена в реакционную зону приводит к резкой дезактивации каталитической системы. Была разработана альтернативная процедура введения диена, при которой ЭНБ растворяли в гексане или в жидком пропилене (концентрация – 0.2–0.4 г/мл) и несколько аликвот этого раствора вводили в реактор через

равные интервалы времени. С использованием этого способа были получены терполимеры с высокой молекулярной массой, однако содержание ЭНБ в них не превышало 1.3 мас.%. Таким образом, в случае использования катализатора, содержащего объемные заместители в инденильном лиганде, внедрение диена в полимерную цепь наиболее затруднено. Вероятно, это объясняется стерическими факторами, в результате которых уменьшается доступность к активному центру металлоценового катализатора такого массивного мономера, как ЭНБ.

Терполимеризацию в присутствии металлоцена C_s -симметрии (МЦ-4) изучали при температурах полимеризации 30–60 °С. Синтезированы терполимеры с молекулярными массами 120000–160000 и содержанием ЭНБ от 1.9 до 4.1 мас.%. Состав и молекулярно-массовые характеристики образцов приведены в табл. 1 (опыты №№ 5–7). Можно отметить, что терполимеры, полученные на всех исследованных металлоценах, характеризуются узким ММР.

Из полученных результатов видно, что каталитическая система на основе металлоцена C_s -симметрии с более открытым для координации мономера активным центром по сравнению с изученными нами металлоценами C_2 -симметрии имеет более благоприятную структуру для синтеза терполимеров с хорошим внедрением диена и высокой ММ.

Основываясь на результатах исследования реакции терполимеризации, для получения гетерофазных композиций вторую стадию проводили в присутствии каталитической системы МЦ-4/МАО. Синтез гетерофазных полимер-полимерных ком-

Таблица 2. Состав и молекулярно-массовые характеристики гетерофазных композиций

№ опыта	Состав реакционной смеси		ПП, мас.%	Состав терполимера		$M_w \cdot 10^{-3}$ терполимера
	Э/П, моль/моль	ЭНБ, моль/моль		Э, мас.%	ЭНБ, мас.%	
8*	0.20	0.20	15	35	2.0	75
9**	0.28	0.14	30	50	2.5	140
10*	0.23	0.12	30	68	1.8	160
11**	0.30	0.11	45	70	3.0	150
12**	0.23	0.15	30	45	4.9	140
13*	0.23	0.18	60	45	5.3	160

Примечания: [МЦ] = $(9-15) \cdot 10^{-6}$ моль/л; Al/Zr = 7000–9000; τ = 170–200 мин.

* Терполимеризация при 30 °С.

** Терполимеризация при 40 °С.

позиций проводили следующим образом: 10–30 г синтезированного на первой стадии иПП загружали в полимеризационный реактор, вакуумировали, подавали жидкий пропилен и проводили терполимеризацию в массе пропилена при температурах 30 и 40 °С. Концентрация этилена в реакционной среде составляла 2.0–2.5 моль/л. Можно отметить, что активность системы МЦ-4/MAO при гетерофазной терполимеризации составляла 15–25 кг/ммоль Zr · ч, что немного меньше, чем при простой терполимеризации в тех же условиях.

Содержание сомономеров в реакционной смеси, состав и молекулярно-массовые характеристики полученных гетерофазных терполимеров приведены в табл. 2. Содержание терполимера в композициях варьировали от 40 до 85 мас.%, содержание этилена в терполимере — от 35 до 70 мас.%, содержание ЭНБ в терполимере — от 1.8 до 5.3 мас.%. Молекулярные массы терполимеров составляли 140 000–160 000.

Для выявления влияния ММ терполимера на свойства гетерофазных композиций провели вторую стадию процесса в присутствии каталитической системы МЦ-2/MAO (табл. 2, опыт № 8). Молекулярная масса терполимера в композиции составила 75 000.

Теплофизические характеристики синтезированных композиций были исследованы методом ДСК. Кривые плавления образцов, полученные в опытах № 9 и № 11, представлены на рис. 2 (далее — образцы № 9 и № 11 и т.д.).

Как видно из рис. 2а, во время первого прогрева на кривой плавления образца № 9 присутствует пик при температуре около 110 °С. Однако во время второго прогрева этот пик практически незаметен. Очевидно, что такие пики на термограммах в исследуемых системах могут возникать только в результате плавления доменов кристаллического полиэтилена. Можно предположить, что в образце

№ 9 звенья этилена представляют собой сравнительно длинные полиэтиленовые последовательности, способные к складыванию и/или образованию ламелей. Отметим, что, хотя молярное содержание этилена в терполимере № 11 выше, чем в терполимере № 9, на кривой плавления (рис. 2б) не присутствуют какие-либо пики, соответствующие плавлению полиэтилена ни во время первого, ни во время второго прогрева. Можно предположить, что в образце № 11 этиленовые фрагменты статистически распределены вдоль цепи полимера или представляют собой короткие полиэтиленовые блоки, имеющие значительно более низкую способность к кристаллизации. Интенсивный пик, наблюдаемый на кривых ДСК при температуре около 158–160 °С для всех изученных гетерофазных композиций, отражает плавление металлоценового иПП. На каждой кривой ДСК при первом прогреве имеется по крайней мере один дополнительный хорошо разрешенный эндотермический пик в области температур 130–150 °С, который можно отнести к плавлению полипропиленовых последовательностей внутри макромолекул терполимера. Во время второго прогрева предварительно расплавленных и отожженных образцов эти хорошо разрешенные пики исчезают. Вместо этого появляется широкое плечо на низкотемпературной стороне термограммы.

Изучение кривых ДСК, полученных во время второго плавления, показывает, что почти все характеристики термограммы, относящиеся к иПП (такие, как интенсивность, положение пика и форма), заметно изменились по сравнению с первым плавлением. То же самое относится и к эндотермическим пикам плавления полиэтиленовых и полипропиленовых последовательностей в терполимере. Приведенные выше результаты подразумевают, что может существовать возможность сокристаллизации между полипропиленовыми

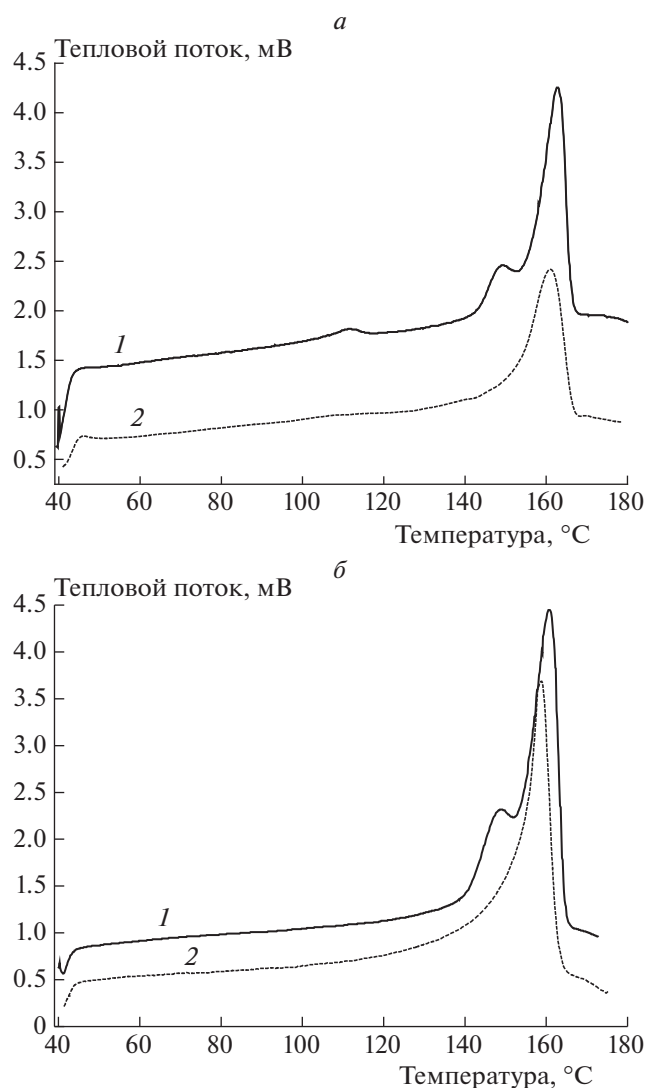


Рис. 2. Термограммы плавления образцов № 9 (а) и № 11 (б): 1 – первое плавление, 2 – второе плавление (табл. 2).

блоками, принадлежащими к макромолекулам терполимера, и блоками, принадлежащими изотактическим полипропиленовым цепям. Резуль-

таты также свидетельствуют о том, что первое плавление с последующим отжигом приводит к образованию более однородного материала.

В табл. 3 представлены механические характеристики полученных гетерофазных композиций в зависимости от состава и молекулярной массы терполимера. Модуль упругости и предельная прочность образца № 8 практически не отличаются от аналогичных параметров образца № 10, однако значения удлинения при разрыве почти в 3 раза меньше. Это можно объяснить более низкой ММ терполимера в образце № 8, синтезированного в присутствии каталитической системы МЦ-2/МАО ($M_w = 75000$). Сравнение остаточных деформаций гетерофазных композиций показывает, что их значения изменяются от 55 до 17% в зависимости от состава. Из табл. 3 видно, что хорошие эластомерные свойства демонстрируют материалы с высоким содержанием терполимера (опыты №№ 10, 12).

Испытания образцов гетерофазных терполимеров на твердость по Шору показали, что уменьшение содержания терполимера в композиции (опыты №№ 12 и 13) или содержания этилена в терполимере (опыты №№ 10 и 12) позволяет повысить уровень твердости материала. Следует отметить, что наиболее интересным комплексом свойств обладает композиция, полученная в опыте № 12, сочетающая высокие значения прочности, твердости, относительного удлинения при разрыве и низкую остаточную деформацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование терполимеризации этилен-пропилен-5-этилиден-2-норборнена в среде жидкого пропилена в присутствии металлоценовых катализаторов различной структуры показало, что для синтеза терполимеров с достаточно хорошим внедрением диена и достаточно высокой ММ наиболее подходящим из изученных катализаторов является каталитическая система на основе металлоцена $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$, активированного МАО. Полученные новые гетерофазные композиции на основе изотактического ПП и этилен-про-

Таблица 3. Механические свойства гетерофазных композиций

№ опыта	Терполимер, мас. %	Состав терполимера		Твердость, ед. Шора, А	σ_p , МПа	ϵ_p , %	M_{100} , МПа	$\epsilon_{\text{ост}}$, %
		Э, мас. %	ЭНБ, мас. %					
8	70	35	2.0	70	2.7	101	2.7	—
10	70	68	1.8	61	3.3	324	2.5	17.1
12	70	45	4.9	87	9.8	288	7.0	20.6
13	40	45	5.3	93	13.2	377	12.2	54.8

пилен-5-этилиден-2-норборненовых терполимеров обладают хорошим балансом между прочностью и эластичностью. Описанный способ получения гетерофазных терполимеров является перспективным для дальнейших исследований и применений.

Авторы выражают благодарность А.Н. Щеголихину за анализ полимеров методами ДСК и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0014 и 0082-2014-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galli P., Vecellio G. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 396.
2. Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis J., Medintseva T.I. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. P. 1212.
3. Арутюнов И.А., Иванисько О.Л., Костоглодов П.В. и др. // Каучук и резина. 2010. № 5. С. 22.
4. Zohuri G.H., Vakili M., Jamjah R., Ahmadjos S., Nekoomanesh M. // Rubber Chem. and Technol. 2005. V. 78. P. 682.
5. Koivumaki J., Seppalla J. // Europ. Polym. J. 1994. V.30. P.111.
6. Malmberg A., Lofgren B. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 35.
7. Mortazavi M., Arabi H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., Zohuri G.H. // Ibid. 2011. V. 122. P. 1838.
8. Kaminsky W. // Macromol. Symp. 2001. V. 174. P. 269.
9. Tanaka R., Kamei I., Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2015. V. 53. P. 685.
10. Yu Z., Marques M., Rausch M.D., Chien J.C.W. // Ibid. 1995. V. 33. P. 795.
11. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M. et al. // Macromol. React. Eng. 2010. V. 4. P. 707.
12. Haag M.C., Santos J.H.Z., Stedile F.C., Dupont J. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1997.
13. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. V. 43. № 4. P. 595.
14. Мединцева Т.В., Древаль В.Е., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Там же. 2003. Т. 45. № 12. С. 2032.
15. Прут Э.В. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. № 10. С. 20.
16. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Savinov D.V. et al. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 599.
17. Razavi A., Atwood J.G. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 105.
18. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Оптов В.А., Брусова Г.П., Леменовский Д.А. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 248.
19. Мешкова И.Н., Бакова Г.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1961. Т. 3. № 10. С. 1516.
20. Corish P.J., Tunnicliffe M.E. // J. Polym. Sci., Part C. 1964. № 7. P. 187.
21. Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.
22. Мединцева Т.И., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 998.
23. Spaleck W., Kuber F., Winter A. et al. // Organometallics. 1994. V. 13. P. 954.
24. Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1143.