

Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей

Г.В.Королев, А.П.Марченко

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 576–4009

Рассмотрены различные типы соединений, успешно применяемые в качестве агентов «живой» радикальной полимеризации, в частности алкоксиамины, образующиеся при акцептировании радикалов R^{\bullet} — носителей цепи — нитроксильными стабильными радикалами, а также продукты присоединения радикалов к комплексам металлов переменной валентности со смешанным лигандным составом и др. Отмечено, что во всех случаях механизм действия таких агентов заключается в их обратимой диссоциации $A \rightleftharpoons R^{\bullet} + X^{\bullet}$, где X^{\bullet} — соединение (стабильный свободный радикал или металлосодержащий комплекс), способное конкурировать при акцептировании радикалов R^{\bullet} ($R^{\bullet} + X^{\bullet} \rightarrow A$) с реакцией квадратичного обрыва полимерных цепей. Особое внимание уделено работам, позволившим сформулировать механизм «живой» радикальной полимеризации на количественном уровне в виде математической модели, пригодной для прогнозирования параметров полимеризационного процесса и свойств образующегося полимерного продукта (молекулярных масс и полидисперсности).

Библиография — 359 ссылок.

Оглавление

I. Введение	447
II. Живые цепи в анионной полимеризации	447
III. Режим живых цепей в радикальной полимеризации	448
IV. Развитие исследований в области живой полимеризации	449
V. Алкоксиамины как агенты живой радикальной полимеризации	450
VI. Галогенидные комплексы переходных металлов с органическими лигандами как агенты живой полимеризации	463
VII. Трехмерная радикальная полимеризация в режиме живых цепей	468
VIII. Другие агенты живой радикальной полимеризации	469

I. Введение

«Живая» радикальная полимеризация, «живые» цепи в радикальной полимеризации, а более точно — радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей, — новое направление в области радикальной полимеризации, возникшее в начале 1990-х годов. Его возникновение стало возможным благодаря открытию в 1980–1990 гг. новых элементарных актов полимеризационных процессов с участием радикалов R^{\bullet} — носителей полимерных цепей: обратимого присоединения R^{\bullet} к некоторым металлокомплексам или к стабильным свободным радикалам (в частности, к нитроксильным).

О научной и практической значимости и перспективности этого нового направления говорит факт появления огромного числа публикаций, посвященных изучению живых радикальных цепей (ЖРЦ). Так, в 1997 и 1998 гг. было опубликовано более 100 статей в год, в 1999 г. этот поток статей не уменьшился.

Среди научных коллективов, активно работающих в этой области, необходимо отметить группы Матиевского (США) и Фукуды (Япония). К работам по ЖРЦ в этих группах наряду со специалистами, работающими в области химии полимеров, широко привлечены математики и физики, что свидетельствует о централизованной координации исследований, базирующейся на высоком уровне финансирования.

К настоящему времени в области ЖРЦ накоплено огромное количество данных, нуждающихся в систематизации и критическом анализе. Эту цель и поставили перед собой авторы предлагаемого обзора, работающие в области ЖРЦ с момента ее зарождения и оказавшиеся в числе первооткрывателей элементарных процессов, на основе которых и возникла радикальная полимеризация, протекающая в режиме живых цепей.

II. Живые цепи в анионной полимеризации

Понятие «живая» полимерная цепь или просто «живая» цепь (ЖЦ) возникло при изучении анионной полимеризации и связано с именем Шварца.¹ Он заметил, что если растущий полимерный анион (R_A) — носитель цепи — не способен к реакции квадратичного обрыва цепей $R_A + R_A \rightarrow$ гибель, то в отсутствие реакционноспособных примесей (X), обрывающих цепи по линейному механизму $R_A + X \rightarrow$ гибель, анионная полимеризация протекает как безобрывная. При этом время жизни (τ) растущих полимерных цепей превышает время полного полимеризационного превращения (t). Иными словами, полимерные анионы R_A остаются живыми

Г.В.Королев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией сетчатых полимеров ИПХФ РАН.
Телефон: (096)517–1089, e-mail: korolev@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика и механизм процессов образования и свойства сетчатых полимеров, включая физические сетки.
А.П.Марченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (096)517–1089, e-mail: amarch@icp.ac.ru
Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений (каталитические реакции).

не только в ходе полимеризационного процесса, но и после его окончания, т.е. после полного израсходования исходного мономера. «Бессмертие» цепей подтверждается возобновлением процесса полимеризации при добавлении свежей порции того же мономера или любого другого, способного к анионной полимеризации на тех же центрах R_A .

Обычно процесс анионной полимеризации происходит таким образом, что стадия зарождения R_A протекает достаточно быстро в течение промежутка времени τ_i , значительно меньшего, чем полное время превращения t . Условие $\tau_i \ll t$ означает, что все цепи зарождаются практически одновременно; поэтому в ходе дальнейшей полимеризации они растут синхронно, так что среднечисловая молекулярная масса (M_n) образующегося полимера пропорциональна времени. При этом с ростом M_n молекулярно-массовое распределение цепей непрерывно сужается, достигая практически монодисперсного уровня (параметр полидисперсности M_w/M_n приближается к значению 1.0) уже при не слишком высоких M_n (несколько десятков мономерных звеньев). Это замечательное свойство присуще только живым цепям ($\tau > t$ и $\tau_i \ll t$). В случае $\tau \ll t$ (короткоживущие цепи), как это происходит при радикальной полимеризации, минимальная полидисперсность полимера, характеризуемая параметром M_w/M_n , равна либо 1.5, либо 2.0 в зависимости от типа реакции обрыва цепей (диспропорционирование или рекомбинация).

Использование ценных свойств продуктов безобрывной (живой) полимеризации привело к созданию нового класса полимерных материалов — блоксополимеров $A_n B_m A_n$ (A — полистирольный блок, B — полиизопреновый или полибутадиеновый, m и n — число мономерных звеньев в блоке). Сополимеры такого типа при определенных значениях m и n в области температур выше температуры стеклования эластичного блока B , но ниже температуры стеклования блока A , ведут себя как вулканизованные каучуки с очень высоким уровнем физико-механических свойств. Последние обусловлены их специфической структурой — наличием стеклообразных доменов, состоящих из нескольких блоков A , регулярно расположенных в непрерывной эластичной матрице, сформированной из блоков B . При этом домены, играющие роль узлов вулканизационной сетки, имеют строго одинаковые размеры, что обеспечивается монодисперсностью блоков A . Размеры и регулярность пространственного расположения блоков, определяющие уровень физико-механических свойств материала, обеспечивают абсолютной величиной n и соотношением m/n . В области температур выше температуры стеклования блока A сополимер ведет себя как невулканизованный каучук. Материалы такого типа, именуемые термоэластопластами и обладающие в зависимости от температуры свойствами вулканизата или девулканизата, сыграли революционную роль как в самой технологии полимеров, так и в экологии, поскольку в этом случае чрезвычайно упрощается утилизация отходов и отслуживших свой срок изделий.

Ограниченность числа возможных пар мономеров типа A и B и крайне трудоемкая процедура очистки исходной реакционной системы от примесей X , необходимая для обеспечения безобрывности цепей в анионной полимеризации, сделали весьма привлекательной идею реализации механизма живых цепей в области радикальной полимеризации.

III. Режим живых цепей в радикальной полимеризации

Принципиальное отличие радикальной полимеризации от ионной в режиме живых цепей состоит в квадратичном обрыве цепей, практически отсутствующем при ионной полимеризации. Иными словами, при радикальной полимеризации происходит дезактивация растущих активных цент-

ров при их взаимодействии друг с другом ($R + R \rightarrow$ гибель).[†] Это обстоятельство принципиально меняет подходы к реализации режима живой полимеризации, поскольку обрывателем цепей является не побочная примесь, удаляемая очисткой, а главный «участник» полимеризационного процесса, что приводит к ситуации, когда $\tau \ll t$. Следовательно, для выполнения основного условия реализации живой радикальной полимеризации $\tau > t$ необходимо найти способ увеличения времени жизни активных центров-носителей цепи R . При этом нужно сохранить их высокую реакционную способность по отношению к мономерным молекулам (M), обеспечивающую рост полимерных цепей по схеме $R + M \rightarrow$ цепь, т.е. каким-то способом следует пассивировать R , чтобы предотвратить квадратичный обрыв цепей, и в то же время сохранить их активность, чтобы обеспечить рост цепей $R + M$. Такая задача, на первый взгляд, представляется неразрешимой.

Не выполняется при радикальной полимеризации и второе условие $\tau_i \ll t$, необходимое для реализации главного преимущества живой полимеризации — монодисперсности полимеризата. Зарождение новых цепей (инициирование) в этом случае происходит в течение всего процесса радикальной полимеризации, а не ограничено кратким начальным периодом τ_i , что нарушает синхронность роста цепей и неизбежно увеличивает степень полидисперсности полимеризата даже тогда, когда удается продлить время жизни радикала R до значений $\tau > t$.

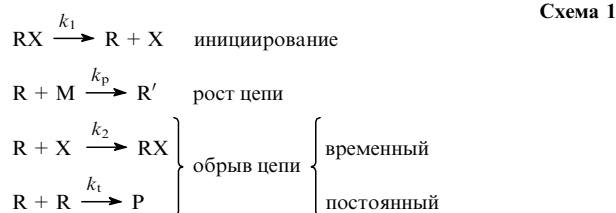
В итоге складывается ситуация, которая, казалось бы, не оставляет никаких шансов для реализации режима живых цепей в радикальной полимеризации. Однако открытие нового элементарного акта в радикальной полимеризации — временного захвата радикала-носителя цепи R акцептором A ($R + A \rightleftharpoons RA$) с последующей его регенерацией (так называемого обратимого ингибирования) — позволило решить обе задачи: и увеличить время τ ($\tau > t$), и добиться синхронного роста всех цепей, т.е. выполнения условия $\tau_i \ll t$. Позднее было найдено еще одно решение проблемы, заключающееся в проведении процессов $R^1 + A \rightarrow R^1A$ и $R^1A + R^2 \rightarrow R^2A + R^1$, где R^1 и R^2 — растущие полимерные цепи одинаковой природы, но различной длины, и/или растущие цепи различной природы. Заметим, что эти два решения отличаются лишь способом регенерации временно захваченных (акцептированных) радикалов-носителей цепей. В первом случае происходит распад аддукта RA на исходные компоненты, а во втором — регенерация захваченного носителя R^1 из аддукта R^1A по реакции радикального замещения $R^1A + R^2 \rightarrow R^2A + R^1$.

При этом в качестве акцепторов A были предложены стабильные свободные радикалы R_c (нитроксильные, трифенилметильные и др.), а также металлокомплексы (порфирины, фталоцианины и кабалоксимы кобальта, комплексы меди и железа с галогенами и органическими лигандами и др.). В образующихся в результате присоединения активных радикалов-носителей цепи R к стабильным радикалам R_c аддуктах ковалентная связь $R - R_c$ довольно слаба и поэтому способна диссоциировать при 373–423 К. Например, в случае, когда радикалом-носителем цепи является растущая полистирольная цепь, а стабильным радикалом — нитроксил, прочность связи в аддукте $R - R_c$ оценивается величиной $E = 125.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что обеспечивает достаточно высокое значение константы скорости ее диссоциации: $k_1 = 10^{-4} - 10^{-5}$ уже при 373 К.

Рассмотрим описанные выше элементарные реакции применительно к проблеме живых цепей сначала на примере процесса $R + A \rightleftharpoons RA$. Обозначим константы скорости диссоциации и обратной рекомбинации соответственно через k_1

[†] Далее для простоты записи мы в некоторых случаях будем опускать знак радикала.

и k_2 , акцептор А через X (чтобы конкретизировать его именно как стабильный свободный радикал), а сам аддукт через RX. Если вместо обычного инициатора радикальной полимеризации (пероксиды, азодинитрилы и др.) использовать RX, то механизм процесса можно описать следующей схемой:



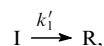
При определенном наборе констант скоростей k_1 , k_2 , k_p и k_i этот четырехстадийный механизм обеспечивает практическое отсутствие реального обрыва цепи. Так, при условии $k_1[\text{R}] \ll k_2[\text{X}]$ превалирующий «обрыв» по реакции $\text{R} + \text{X}$ просто переводит цепь во временно неактивное состояние RX (состояние «сна», «спящая цепь»), в котором она пребывает до очередного акта диссоциации RX. Таким образом выполняется условие $\tau > t$. В конце полимеризации, после полного израсходования исходного мономера, практически все цепи, за исключением малой их доли, погибшей по квадратичному механизму с образованием обычного, статистического полимера Р, оказываются в «законсервированном» виде RX. Очевидно, что добавление свежей порции исходного или другого мономера (при синтезе блоксополимера) снова «расконсервирует» активные центры R, т.е. сложившаяся ситуация будет вполне адекватна живой полимеризации.

Для обеспечения другого важного условия — одновременности зарождения цепей ($\tau_i \ll t$) — достаточно, чтобы период полураспада аддукта RX, равный $0.69/k_1$, был значительно (в 10–100 раз) меньше времени полного полимеризационного превращения t . Очевидно, что при условии $0.69/k_1 \ll t$, каждая растущая цепь успевает многократно (десятки или сотни раз) побывать как в активном, так и в спящем состоянии. Это синхронизирует рост цепей, обеспечивая монодисперсность полимера. Следует отметить, что варьируемыми параметрами при подборе необходимых численных значений констант скоростей являются константы k_1 и k_p , а также температура (учитывая температурную зависимость k_1 и k_p).[‡]

Таким образом, использование акцепторов X, временно связывающих радикал-носитель цепи R с последующей регенерацией исходных X и R, позволяет в принципе решить проблему реализации режима живых цепей в радикальной полимеризации. В отличие от анионной полимеризации, где носитель цепи совсем не способен к квадратичному взаимодействию, рассмотренную выше ситуацию целесообразно именовать псевдоживой полимеризацией (псевдоживые цепи), поскольку рост радикальных цепей происходит только на активных носителях R, вышедших из состояния «сна» и поэтому уязвимых для квадратичного обрыва.

Отметим также, что рассмотренный выше четырехстадийный процесс является нестационарным, вследствие чего для получения корректных количественных оценок данного процесса необходимо решать соответствующие системы дифференциальных уравнений, а не алгебраических, как в случае стационарного процесса.

Наконец, стоит заметить, что режим живых цепей, свойственный данному механизму, устойчив по отношению к таким возмущениям, как возникновение дополнительного иницирования



где I — примесный инициатор или сам мономер (иницирование с участием молекул мономера имеет место, например, при полимеризации стирола при температурах выше 373 К). При условии, что величина $k'_1[\text{I}]$ по крайней мере в 5–10 раз меньше значения $k_1[\text{RX}]$, таким возмущением можно пренебречь. Выполнимость этого условия будет продемонстрирована ниже при рассмотрении конкретных экспериментальных данных.

Реализация режима живых цепей с использованием элементарных стадий



отличается от его реализации с использованием процесса $\text{R} + \text{A} \rightleftharpoons \text{RA}$ только тем, что в этом случае обязательно применение инициатора I (либо проведение процесса в условиях спонтанного иницирования с участием самого мономера), так как аддукт R^1A не иницирует полимеризацию.[§]

IV. Развитие исследований в области живой полимеризации

Можно выделить три этапа в развитии исследований в области живой радикальной полимеризации.

1. Обнаружение временного акцептирования соединением А радикалов-носителей цепи R с образованием лабильных аддуктов R—A, способных регенерировать R в результате их диссоциации (позже — в результате реакции радикального замещения). Это явление получило название обратимого ингибирования.

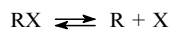
2. Использование обратимого ингибирования для конструирования процесса, протекающего в режиме живой радикальной полимеризации (теоретический анализ, экспериментальные попытки).

3. Реализация режима живых цепей на практике по методике, включающей исчерпывающую систему доказательств успешности самой реализации (регистрация изменения величины средней молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и других характеристик в ходе превращения).

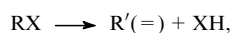
Для двух первых этапов трудно выделить какую-либо одну публикацию в качестве пионерской. Правильнее говорить о комплексе пионерских работ, выполненных независимо различными группами исследователей. Однако для третьего, завершающего этапа такой пионерской работой несомненно является работа² канадских исследователей. Именно они на примере радикальной полимеризации стирола в присутствии стабильного иминоксильного радикала (X) показали, что носитель цепи — растущая полистирольная цепь R — присутствует в реакционной системе попеременно в двух состояниях: в пассивном (в виде аддукта RX) и в активном (в виде свободных радикалов R + X). Это было доказано как регистрацией соответствующих кинетических закономерностей, так и измерениями молекулярно-массовых характеристик образующегося полимерного продукта по ходу превращения. Успех именно этой группы исследователей (в отличие от неудачных попыток предшественников) обусловлен чрезвычайно удачным (случайным или обоснованным?) выбором стирола в качестве мономера, так как наличие фенильного заместителя в α -положении к диссоциирующей связи R—X делает ее более лабильной и способной диссоциировать с достаточной скоростью при температурах ниже 423 К. Это обстоятельство явилось очень существенным, так как при температурах выше 423 К становится заметным вклад гидридного переноса при диссоциации и механизм диссоциации меняется с обратимого

[‡] Константы скоростей k_2 и k_i очень слабо зависят как от природы реагентов R и X, так и от температуры (их численные значения находятся в пределах $10^7 \leq k_2 \leq 10^8$, $10^7 \leq k_i \leq 3 \cdot 10^7$ л · моль⁻¹ · с⁻¹).

[§] Исключением являются системы галогенид металла–алкилгалогенид, способные генерировать свободные радикалы (см. раздел VI).



на необратимый



где $R'(=)$ — мертвая (оборванная внутримолекулярным диспропорционированием) полистирольная цепь с двойной связью на конце, а XH — соответствующий гидроксиламин.

Публикация² инициировала появление огромного потока статей, не иссякающего до сих пор. Однако нельзя забывать, что работе² предшествовал целый комплекс экспериментальных и теоретических разработок, выполненных на первых двух этапах. Ниже приведена схема развития исследований в области живой радикальной полимеризации (схема 2).

Возможно такая схема приоритетных публикаций может показаться слишком громоздкой и перегруженной подробностями, однако она отвечает реальной ситуации. Сначала на соединениях различной химической природы — алкоксиаминах, макроциклических соединениях кобальта (позже на комплексах железа и меди), дитиокарбаматах и др. — были обнаружены и изучены на первый взгляд совершенно разнотипные, не связанные друг с другом явления. Эти исследования были выполнены параллельно и независимо. Затем пришло осознание кинетической однотипности всех изученных соединений (несмотря на их химическую разнотипность) в отношении способности временно (обратно) акцептировать активные свободные радикалы (в том числе растущие полимерные цепи) с последующей их регенерацией. Одновременно пришло понимание возможности применения акцепторов такого рода в качестве агентов живой радикальной полимеризации. (Наиболее отчетливо оно проявилось в работе⁵.) Далее последовала полномасштабная реализация режима живых цепей в нескольких вариантах (каждый из них послужил началом самостоятельного направления). Последующее развитие этих направлений уже базировалось на исходных приоритетных работах.

В заключение отметим, что для анионной полимеризации также нельзя однозначно указать первооткрывателя живых цепей. Несомненно, что Шварц^{1,46,47} не только систематизировал и глубоко проанализировал основные явления, связан-

ные с живыми карбанионами, создав тем самым стройную научную дисциплину, но и впервые обнаружил многие из этих явлений. Тем не менее у него были предшественники. Так, Абкин и Медведев⁴⁸ еще в 1936 г. разработали оригинальную методику определения времени жизни (τ) растущих полимерных карбанионных цепей и с ее помощью установили, что величина τ в случае анионной полимеризации бутадиена, катализируемой металлическим натрием, так велика, что превосходит время полного превращения мономера. Таким образом, они открыли живой карбанион-носитель цепи и установили факт безобрывной (живой) полимеризации. Однако эта работа не привлекла внимания исследователей, и в 1956 г. Шварц и сотр.^{46,47} как бы заново открыли безобрывную полимеризацию виниловых мономеров.

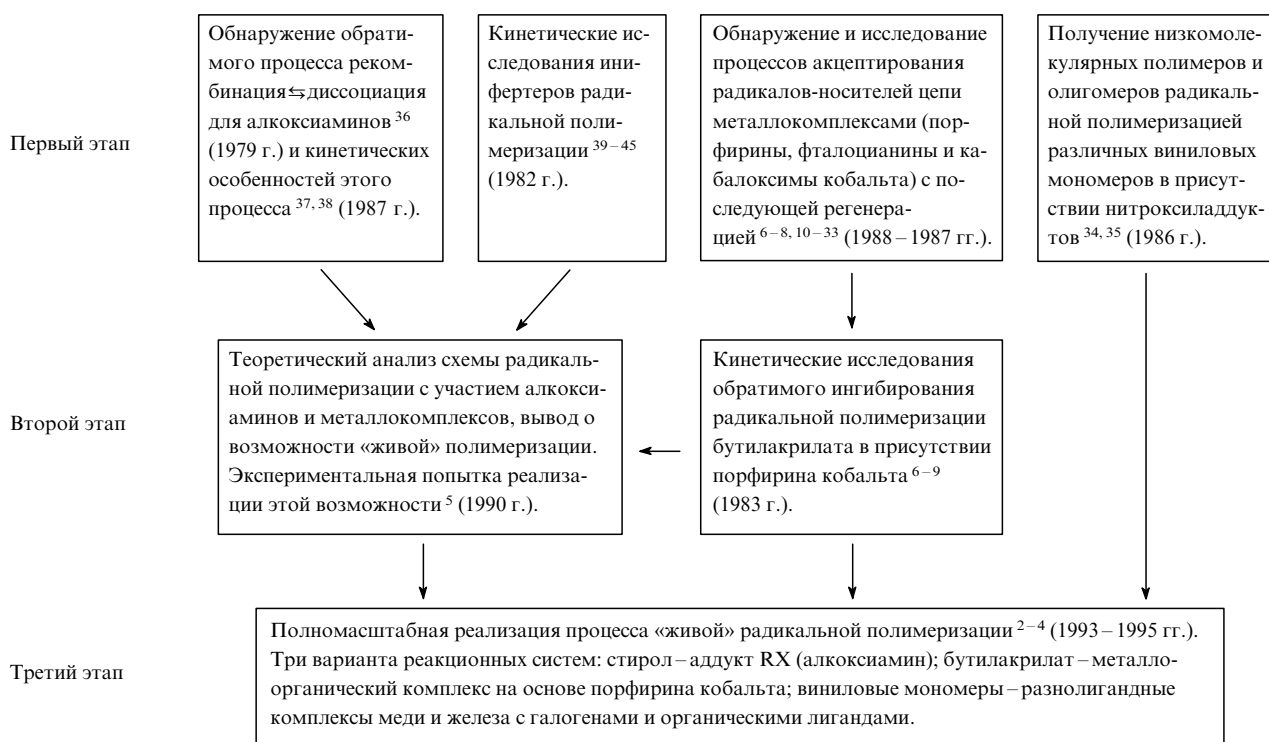
V. Алкоксиамины как агенты живой радикальной полимеризации

1. Краткая история исследований

Еще в 1970-е годы было обнаружено,^{36,37} что акцептирование активных свободных радикалов R (типа полиметакрилатных) стабильными свободными радикалами X (типа имин-оксильных) при умеренных температурах (до 323 К) приводит к образованию стабильных аддуктов RX (алкоксиаминов), способных к регенерации исходных радикалов X и R при повышении температуры до 373–423 К. Впоследствии это свойство аддуктов RX было использовано для реализации одного из первых вариантов процесса живой радикальной полимеризации.⁵ Известны попытки применения в качестве X других стабильных радикалов,^{49,50} например фенилметильных, однако эти попытки нельзя назвать результативными. Большинство исследователей использовали, тем не менее, нитроксилы, образующие с углеводородными радикалами-носителями цепей соответствующие алкоксиамины.

Здесь прежде всего нужно назвать пионерские публикации^{5,37,38} (см. схему 2). Нельзя не отметить также работы^{34,51–55}, в которых алкоксиамины использовались в качестве инициатора. Именно в этих работах наиболее

Схема 2



отчетливо проявились особенности живой полимеризации: снижение полидисперсности, рост молекулярной массы в ходе превращения и соответствие числа растущих полимерных цепей (n_c) количеству молекул введенного алкоксиамина (n_a). Последнее означает, что при любой глубине превращения (Γ) наблюдается соотношение

$$\Gamma[M]_0 \frac{M_M}{M_n} = n_c = n_a,$$

где $[M]_0$ — концентрация мономера в исходной системе, M_M — молекулярная масса мономера, M_n — среднечисленная молекулярная масса полимера при данной глубине превращения.

Вслед за публикациями^{34, 51–54} появились работы^{2, 56–61}, в которых алкоксиамины синтезировали в самой полимеризационной системе из введенных в нее нитроксильных радикалов и радикальных инициаторов (пероксидов, азодинитрилов). Последние выбираются с таким расчетом, чтобы их период полураспада был в десятки (или даже в сотни) раз меньше времени полного полимеризационного превращения. К синтезу алкоксиаминов *in situ* следует отнести и полимеризацию мономеров в присутствии нитроксидов (без введения инициаторов). Реакция протекает в условиях самоиницирования за счет мономера, как, например, при спонтанной полимеризации стирола.^{61–65}

Особое место занимают публикации^{61, 66–68}, в которых описаны способы модификации алкоксиаминов каталитическими количествами сильных органических кислот или других веществ с целью повышения их эффективности. Однако эффект от модификации в этом случае невелик, а ее механизм до конца не выяснен.

Самый большой недостаток алкоксиаминов как агентов живой полимеризации заключается в том, что они эффективны только при полимеризации стирола и его производных.^{69–72} При использовании других мономеров они оказались малоэффективными. Можно отметить лишь ограниченное применение алкоксиаминов в гомополимеризации полярных мономеров (акрилаты, метакрилаты)^{61, 73–78} и при их сополимеризации с другими мономерами.^{79–83} Наиболее вероятной причиной снижения эффективности алкоксиаминов при полимеризации полярных мономеров является слишком большая прочность связи C—ON в соответствующих алкоксиаминах. Для диссоциации этой связи с необходимой скоростью требуется слишком высокая температура, при которой вместо обратимой диссоциации на исходные радикалы R и X происходит необратимое внутримолекулярное диспропорционирование с образованием инертных продуктов — гидроксиламина и непредельного соединения R(=) с концевой двойной связью. В случае же стирола, его производных и сополимеров стирола с полярными мономерами связь C—ON ослаблена влиянием фенильного заместителя.^{84, 85} Можно предположить, что при сополимеризации стирола с полярными мономерами ослабляющее действие стирольного звена осуществляется через звено полярного мономера⁸⁵ (эффект предконцевого звена).

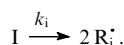
2. Синтез алкоксиаминов

В публикациях^{34, 51–55} описано несколько методов синтеза аддуктов R_iM_nX , где R_i — радикал инициатора (например, Ph—CO—O•, образующийся при распаде дибензоилпероксида (перекиси бензоила, ПБ)), M — мономер (например, стирол), X — нитроксильный радикал (например, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, ТЕМПО). В зависимости от рецептуры, т.е. от соотношения $[R_i]:[X]:[M]$ в реакционной смеси, получаются аддукты с различным содержанием M: от $n = 1$ до $n \approx 10$. Очевидно, что предложенные методы работоспособны только в рамках условий синтеза, которые описаны авторами работ^{34, 51–55}. Позднее⁸⁶ была продемон-

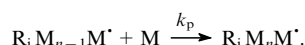
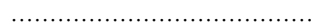
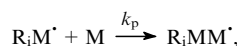
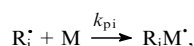
стрирована возможность планирования синтеза любых аддуктов типа R_iM_nX . Авторы разработали математический аппарат, позволяющий рассчитывать в стационарном приближении выходы аддуктов полимеризационных процессов, базирующихся на упрощенной схеме 3, включающей три этапа: иницирование, рост цепи и обрыв цепи. Данная схема предполагает, что обрыв цепи происходит лишь по линейному механизму (квадратичным обрывом цепей можно пренебречь из-за очень высокой концентрации агента X, ответственного за линейный обрыв цепей).

Схема 3

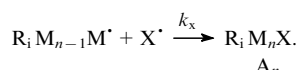
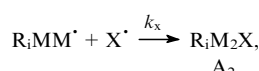
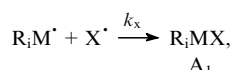
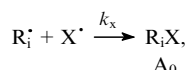
Иницирование (нулевой этап)



Рост цепи (первый этап)



Обрыв цепи (второй этап)



Здесь I — инициатор, X^{\bullet} — стабильный свободный радикал, M — мономер, R_i^{\bullet} , R_iM^{\bullet} , ..., $R_iM_{n-1}M^{\bullet}$ — активные свободные радикалы, A_n — продукты соответствующих реакций.

Отсюда получаются следующие выражения для мгновенной скорости образования любого из аддуктов от A_0 до A_n в процессе синтеза.

$$\frac{d[A_0]}{dt} = k_x[X][R_i] = \frac{W_i k_x[X]}{k_{pi}[M] + k_x[X]} = W_i \frac{1}{k_{pi}[M]/k_x[X] + 1}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= k_x[X][R^1] = \frac{W_i k_x[X] k_{pi}[M]}{(k_{pi}[M] + k_x[X])(k_p[M] + k_x[X])} = \\ &= \frac{d[A_0]}{dt} \frac{1}{k_p/k_{pi} + k_x[X]/k_{pi}[M]}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A_2]}{dt} &= k_x[X][R^2] = \frac{W_i k_x[X] k_{pi}[M] k_p[M]}{(k_{pi}[M] + k_x[X])(k_p[M] + k_x[X])^2} = \\ &= \frac{d[A_1]}{dt} \frac{1}{k_x[X]/k_p[M] + 1}, \end{aligned} \quad (3)$$



$$\begin{aligned} \frac{d[A_n]}{dt} &= k_x[X][R^n] = \frac{W_i k_x[X] k_{pi}[M] (k_p[M])^{n-1}}{(k_{pi}[M] + k_x[X])(k_p[M] + k_x[X])^n} = \\ &= \frac{d[A_1]}{dt} \left(\frac{1}{k_x[X]/k_p[M] + 1} \right)^{n-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где W_i — скорость иницирования; $R^1 = R_iM$, $R^2 = R_iM_2$, ..., $R^n = R_iM_n$.

Таблица 1. Результаты расчетов выхода аддуктов R_iM_nX в процессе живой полимеризации стирола (М) в присутствии стабильных свободных радикалов X (ТЕМРО) и инициатора ПБ.

T, K	$k_i \cdot 10^5$, с ⁻¹	k_p (см. ^a)	$k_x \cdot 10^{-7}$ (см. ^a)	$k_{pi} \cdot 10^{-5}$ (см. ^a)	Выходы аддуктов $A_0 \cdot 10^6$, $A_1 \cdot 10^4$ и $A_2 \cdot 10^5$ (в моль · л ⁻¹) через каждый час после начала процесса					
					1	2	3	4	5	6
348	2.6	262	1.8	10.2	3.5, 3.8, 1.0	6.2, 6.9, 2.0	8.3, 9.5, 2.8	9.9, 11.6, 3.5	11.2, 13.4, 4.2	12.2, 15.0, 4.7
358	8.3	352	2.1	12.5	5.2, 5.7, 1.8	8.6, 9.9, 3.3	10.8, 13.1, 4.5	12.4, 15.4, 5.4	13.5, 17.1, 6.0	14.3, 18.4, 6.8
368	25.2	464	2.6	15.2	10.8, 13.1, 4.9	14.1, 18.3, 7.4	15.3, 20.4, 8.5	15.8, 21.3, 9.0	16.0, 21.7, 9.3	16.1, 21.8, 9.4

Примечание. Исходные концентрации: [ТЕМРО] = $4.8 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, [ПБ] = $2.3 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹.

^a Размерность л · моль⁻¹ · с⁻¹.

Выход (Y) каждого из аддуктов A_n на любой стадии синтеза, определяемый моментом времени t , равен

$$Y = \int_0^t \frac{d[A_n]}{dt} dt, \quad (5)$$

где вид функции $d[A_n]/dt$ от t задается формулами (1)–(4), учитывающими временные зависимости концентраций каждого из реагентов.

Зависимость $[I]$ от t описывается известным интегралом скорости мономолекулярной реакции

$$[I]_t = [I]_0 \exp(-k_i t), \quad (6)$$

а зависимость $[X]$ от t — уравнением

$$[X]_t = [X]_0 - 2f([I]_0 - [I]_t) = [X]_0 - 2f[I]_0[1 - \exp(-k_i t)], \quad (7)$$

где f — доля свободных радикалов, избежавших внутримолекулярной рекомбинации (или эффективность инициирования, величина которой близка к 0.5). Из уравнения (7) следует, что концентрация стабильного радикала X в момент времени t равна разности исходной концентрации этого радикала $[X]_0$ и концентрации свободных радикалов, генерированных к моменту времени t в результате распада инициатора I.

Концентрация $[M]$ в любой период времени при проведении синтеза в типичных условиях большого избытка мономера $[M]_0 \gg [I]_0 \approx [X]_0$ — величина постоянная. Если же синтез проводится в нетипичных условиях (без существенного избытка М) или в условиях формирования аддуктов R_iM_nX с большими n , то вид функции $[M]_t$ определяется интегралом стационарной скорости $-d[M]/dt$, которая для длинных цепей ($n > 10$) может быть аппроксимирована выражением

$$-\frac{d[M]}{dt} \approx \frac{k_p[M]}{k_x[X]} W_i, \quad (8)$$

откуда с учетом выражений (6) и (7) получаем

$$[M] = [M]_0 \exp\left(-\frac{k_p k_i}{k_x} \psi\right), \quad (9)$$

$$\psi = \int_0^t \frac{[I]_t}{[X]_t} dt = \int_0^t \frac{[I]_0 \exp(-k_i t)}{[X]_0 - 2f[I]_0[1 - \exp(-k_i t)]} dt. \quad (10)$$

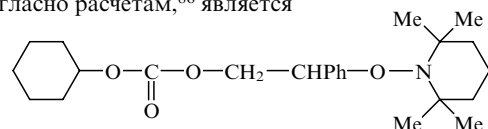
Разработанный расчетный аппарат позволяет прогнозировать результаты синтеза и выбирать условия его проведения в оптимальном режиме, поскольку все константы k_i , k_{pi} , k_p и k_x , входящие в уравнения (1)–(10), можно с достаточной точностью оценить по справочным данным (см., например, работу⁸⁷). Результаты расчетов для системы стирол–ТЕМРО–ПБ для трех температур приведены в табл. 1.

Достоверность описанных расчетов подтверждена экспериментально: и тип преимущественно образующегося аддукта ($A_1 = R_iMX$), и его содержание ($[A_1]100/\sum_n [A_n] > 90\%$) в суммарном продукте $\sum_n A_n$ практически совпадают с

расчетным. Из табл. 1 видно, что в выбранном интервале температур 348–368 К получается преимущественно целевой продукт A_1 .

Расчеты показали нецелесообразность использования в качестве инициатора пероксидных соединений (например, азонитрилов), так как только пероксидные радикалы R_i со свободной валентностью у атома кислорода обеспечивают достаточно высокое значение k_{pi}/k_p (несколько порядков). При соизмеримых значениях k_{pi} и k_p вместо целевого аддукта R_iM_nX образуется преимущественно аддукт R_iX ($n = 0$), непригодный в качестве агента живой полимеризации из-за слишком высокой энергии связи C–ON в нем.

В работе⁸⁶ приведены также результаты расчетов для системы стирол–ТЕМРО–дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦПДК) (табл. 2). Основным аддуктом в этом случае, согласно расчетам,⁸⁶ является

**Таблица 2.** Результаты расчетов выхода аддуктов в процессе живой полимеризации стирола при использовании в качестве инициатора ДЦПДК.

T, K	$k_i \cdot 10^5$, с ⁻¹	k_p (см. ^a)	$k_x \cdot 10^{-7}$ (см. ^a)	$k_{pi} \cdot 10^{-5}$ (см. ^a)	Выходы аддуктов $A_0 \cdot 10^6$, $A_1 \cdot 10^4$ и $A_2 \cdot 10^5$ (в моль · л ⁻¹) через каждый час после начала процесса					
					1	2	3	4	5	6
323	3.0	117	1.0	5.8	4.0, 4.3, 0.9	6.9, 7.8, 1.8	9.1, 10.6, 2.5	10.8, 12.9, 3.1	12.0, 14.7, 3.7	13.0, 16.2, 4.1
333	12.0	164	1.3	7.3	10.8, 12.8, 3.5	14.3, 18.2, 5.3	15.6, 20.5, 6.2	16.1, 21.5, 6.6	16.3, 21.9, 6.8	16.4, 22.1, 6.9
343	44.5	226	1.6	9.1	16.0, 21.2, 7.1	16.4, 22.0, 7.5	16.5, 22.1, 7.6	16.5, 22.1, 7.6	16.5, 22.1, 7.6	16.5, 22.1, 7.6

Примечание. Исходные концентрации: [ТЕМРО] = $4.8 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, [ДЦПДК] = $2.3 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹.

^a Размерность л · моль⁻¹ · с⁻¹.

Дициклогексилпероксидкарбонат распадается на радикалы со значительно более высокой скоростью, чем ПБ (для ДЦПДК значение k_i в 100 раз больше, чем для ПБ), что позволяет проводить синтез при более низких температурах. Применение более низких температур дополнительно страхует от возможных побочных реакций, связанных с диссоциацией R_iM_nX и не учитываемых в схеме 3.

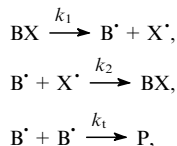
Расчеты показали, что синтез аддуктов с длинной полистирольной цепочкой ($n \approx 10$) нецелесообразно проводить по одностадийной методике. В этом случае даже в предельно оптимизированном (по рецептуре) варианте образуются значительные количества трудно отделяемых примесей аддуктов близкого состава. Поэтому аддукты R_iM_nX ($n = 10$) следует синтезировать с использованием двухстадийной методики: сначала синтезировать R_iMX ($n = 1$), а затем при более высокой температуре, обеспечивающей достаточную скорость обратимой диссоциации R_iMX в среде М, проводить контролируемое наращивание блока M_n до требуемого значения в режиме живых цепей. Таким путем при 393 К удастся наращивать примерно 10 звеньев за 3–4 ч и получать аддукты $R_iM_{10}X$ с показателем полидисперсности не менее 1.15 (гель-хроматография).

Из сказанного следует, что процесс получения алкоксиаминов в настоящее время разработан в такой степени, что может проводиться в режиме кинетического синтеза с точным прогнозированием результатов.

3. Определение константы скорости обратимой диссоциации алкоксиаминов по связи C—ON

Обратимая диссоциация R_iM_nX (ВХ), лежащая в основе механизма живых цепей в радикальной полимеризации, протекает по схеме 4.

Схема 4



где Р — продукт рекомбинации (или диспропорционирования) радикалов В^\bullet , $k_2 \approx k_t \approx 10^7 - 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Процесс диссоциации ВХ — нестационарный, поэтому расчет текущих концентраций всех участников процесса возможен лишь путем решения системы дифференциальных уравнений (11)–(13).

$$\frac{d[\text{В}]}{dt} = k_1[\text{ВХ}] - k_t[\text{В}][\text{В} + \text{X}], \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{ВХ}] - k_t[\text{В}][\text{X}], \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{ВХ}]}{dt} = -k_1[\text{ВХ}] + k_t[\text{В}][\text{X}], \quad (13)$$

$$[\text{ВХ}] = [\text{ВХ}]_0 - [\text{X}], \quad (14)$$

$$[\text{Р}] = [\text{X}] - [\text{В}]. \quad (15)$$

Во временном интервале $(k_1 k_t [\text{ВХ}]_0 / 3)^{-1/2} \ll t \ll (k_t [\text{ВХ}]_0 / 24 k_1^2)^{-1/2}$, включающем практически все встречающиеся значения t (от долей секунды до десятков суток), для системы уравнений (11)–(15) получены⁸⁸ следующие аналитические решения:

$$[\text{X}] = [\text{ВХ}]_0 \left(\frac{3k_1^2 t}{k_t [\text{ВХ}]_0} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

$$[\text{В}] = [\text{ВХ}]_0 \left(\frac{k_1}{3k_t^2 [\text{ВХ}]_0^2 t} \right)^{1/3}. \quad (17)$$

Из уравнения (16) следует, что величину

$$k_1 = \frac{[\text{X}]^{3/2} k_t^{1/2}}{[\text{ВХ}]_0 (3t)^{1/2}} \quad (18)$$

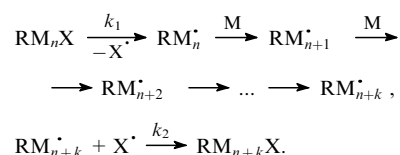
можно определить в эксперименте по разложению ВХ в инертных средах, проводя (методом ЭПР) кинетические измерения накопления радикалов X^\bullet (при условии, что величина k_t оценена с достаточной точностью). Наиболее достоверным следует считать значение $k_t \approx 10^7 - 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Из уравнения (15) следует, что при достаточно больших значениях t , когда выполняется условие $[\text{X}] \gg [\text{В}]$, вместо кинетики накопления X^\bullet можно использовать данные по кинетике накопления Р, если экспериментальное измерение [Р] почему-либо оказывается более предпочтительным.

В большинстве публикаций, касающихся определения величины k_1 , измерения кинетики накопления радикалов X^\bullet методом ЭПР проводятся в условиях обратимого распада алкоксиаминов^{85, 89–91}

Недавно⁹² был разработан и другой метод измерения k_1 . Вместо учета расщепления радикала В^\bullet по реакции $\text{В}^\bullet + \text{X}^\bullet$ учитывается его расход в реакции с бензохиноном (ВQ) — высокоэффективным акцептором радикалов В^\bullet . Каждая молекула бензохинона акцептирует два радикала В^\bullet с константой скорости $k_x \approx 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (приведено значение k_x для стирильного радикала при $T = 333 - 353 \text{ К}$). При добавлении бензохинона в количестве $\sim 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ скорость дезактивации радикалов В^\bullet бензохиноном, согласно схеме 4, будет равна $W_x = k_x [\text{ВQ}][\text{В}] = 10^3 [\text{В}]$, а скорость обратного превращения В^\bullet в ВХ — $W_2 = k_2 [\text{X}][\text{В}] = 10^2 [\text{В}]$ (по данным ЭПР при $k_2 \approx 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ $[\text{X}] \approx 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Таким образом, добавка бензохинона снижает скорость обратной реакции в схеме 4 по крайней мере на порядок, что равносильно ее практически полному подавлению.

В этих условиях скорость накопления X^\bullet , регистрируемая методом ЭПР, будет почти точно соответствовать скорости диссоциации ВХ. Этот способ определения k_1 гарантирует от осложнений, связанных с протеканием побочных реакций, не учитываемых в схеме 4, таких, например, как диспропорционирование ВХ с образованием ХН и полимера Р(=) с концевой двойной связью. Эти реакции превращают парамагнитную частицу X^\bullet в «ЭПР-невидимку» и таким образом искажают результаты измерения. Отметим, что метод, предложенный в работе⁹², выгодно отличается от метода, описанного в работе⁸⁸, еще и тем, что в нем для определения константы k_1 не нужно знать значение k_t , известное лишь с точностью до порядка. Поэтому точность этого нового метода на порядок выше.

Оригинальный метод измерения константы k_1 предложен в работе⁹³. В данной работе значение k_1 определяется отдельно, а не в комбинации с k_t , для чего измерения проводят в среде мономера. В этом случае активный продукт диссоциации исходного алкоксиамина RM_nX — углеводородный радикал RM_n^\bullet — успевает за счет реакции с мономером вырасти на несколько звеньев, прежде чем он снова превратится в алкоксиамин путем взаимодействия с иминоксидом.

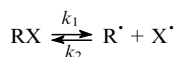


С использованием такой методики, позволяющей различать исходный алкоксиамин RM_nX и «утяжеленные» алкоксиамины RM_{n+k}X , RM_{n+2k}X , ..., RM_{n+mk}X , можно определять k_1 лишь по падению концентрации исходного RM_nX .

Обратимость процесса диссоциации в этом случае не мешает нахождению k_1 , так как экспериментально измеряются лишь первые акты диссоциативного распада каждой молекулы исходного RM_nX , а акты, следующие за обратимым восстановлением, относятся уже к соединению RM_{n+mk}X ($m = 1, 2, \dots$), находящемуся вне пределов измерения.

В работе⁹³ разработана методика раздельного определения концентрации исходного алкоксиамина RM_nX (M — стирол, $n = 1$) в смеси с утяжеленными алкоксиаминами RM_{n+mk}X с применением гель-хроматографии. В случае $n = 1$ пик исходного алкоксиамина на хроматограмме смеси удается разрешить с точностью 10–20% и, соответственно, с этой же точностью измерить k_1 . Полученные этим методом значения k_1 ($k_1 = 2.0 \cdot 10^{13} \exp(-124\,200/RT) \text{ с}^{-1}$) следует считать наиболее достоверными. Ограничением метода является его применимость лишь к алкоксиаминам, содержащим одно мономерное звено на молекулу. При $n > 1$ разрешение пика исходного вещества в смеси веществ с числом звеньев $n + mk$ резко ухудшается. С этой точки зрения при $n > 1$ более предпочтительным представляется метод, предложенный в работе⁹² (конкурирующее акцептирование активных углеводородных радикалов бензохиноном), не имеющий ограничений по значениям n для исходного алкоксиамина.

Наиболее часто применяемым^{58, 89, 94–101} методом оценки константы k_1 (в комбинации с k_p и k_t) оказался метод, основанный на измерении отношения $k_1 k_p / k_t$. Определяется ход кинетической кривой $W_M(t) = -d[M]/dt = k_p[M][R]$ и кривой накопления иминоксильного радикала $[X]_t$. Если скорость установления равновесия



значительно превышает скорость развития любого возмущения в системе (например, скорость реакции $\text{R}^* + \text{R}^*$), приводящего к смещению этого равновесия, то функция $[X]_t$ будет удовлетворять соотношению $[X]_t = k_1[\text{RX}]/k_2[\text{R}]$, где концентрации RX и R^* зависят от t . Величина $[\text{RX}]$ определяется из соотношения $[\text{RX}] = [\text{RX}]_0 - [X]_t$. Здесь $[\text{RX}]_0 \approx 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а $[X]_t \approx 10^{-6} - 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, т.е. с достаточной точностью можно полагать, что $[\text{RX}] \approx [\text{RX}]_0$.

Величина $[\text{R}]$ для фиксированного значения $t = t_f$ определяется из кинетической кривой $[\text{R}] = W_M(t_f)/k_p[\text{M}]$, где текущая концентрация $[\text{M}]$ относится к $t = t_f$. Тогда, сравнивая кривые $W_M(t)$ и $[X]_t$ при одинаковых значениях t , можно рассчитать отношение

$$\frac{k_1 k_p}{k_2} \approx \frac{[X]_t W_M(t)}{[\text{RX}]_0 [\text{M}]}$$

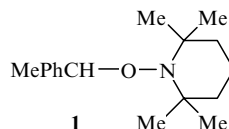
Независимость величины $k_1 k_p / k_t$ от времени превращения t служит в этом случае контрольным тестом на достоверность расчета. Точность оценки константы k_1 описанным методом, очевидно, зависит и от достоверности выбранных значений для k_p и k_t . Обычно используются значения $k_p = 2 \cdot 10^3$ (для 393 К)¹⁰² и $k_t = 10^7 - 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Поскольку в расчетах процесса живой полимеризации величина k_1 фигурирует, как правило, в виде $K = k_1/k_2$ (константа равновесия), то во многих работах именно константа равновесия является конечной целью количественных оценок.

Тем не менее следует отметить, что разброс значений k_1 , полученных различными авторами, чрезвычайно велик и, что самое главное, причины этого непонятны. Например, в работе¹⁰³ было найдено, что константа скорости диссоциации 1-фенил-1-(2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси)этана (в среде дейтерированного стирола) равна $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 396 К. В то же время в работе¹⁰⁴ для диссоциации того же вещества при более высокой температуре (413 К) получено значение $k_1 \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (диссоциация в тетрахлорбензоле).

Такое большое различие в значениях k_1 трудно объяснить лишь эффектом растворителя.

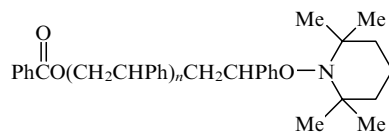
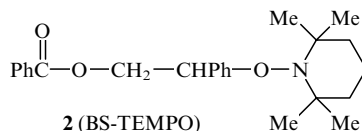
В заключение остановимся на побочной необратимой реакции диссоциации алкоксиаминов, протекающей при высоких температурах (выше 408–433 К). Именно эта реакция делает, по-видимому, «неработоспособными» алкоксиамины с повышенной по сравнению со стиросодержащими производными стабильностью связи $\text{C}-\text{ON}$.

Впервые эта побочная реакция была изучена в работе¹⁰⁴ на примере модельного алкоксиамина — 1-метилбензил-окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (**1**).



Был сделан вывод, что разрыв связи $\text{C}-\text{ON}$ в этом алкоксиамине протекает двумя путями: с диссоциацией на активный углеводородный радикал и стабильный радикал ТЕМПО и с диссоциацией, сопровождающейся гидридным переносом с образованием ненасыщенного углеводорода и гидросиламина.

Такая конкуренция двух типов распада связи $\text{C}-\text{ON}$ была детально изучена¹⁰⁵ методом ЯМР высокого разрешения на примере алкоксиаминов, полученных при радикальном распаде дибензоилпероксида в среде стирола.



3 (PS-TEMPO с $M_n = 1100$, $M_w/M_n = 1.03$)

Термическое разложение алкоксиаминов **2** и **3** проводилось в среде полностью дейтерированного толуола в интервале температур 393–433 К. Анализ продуктов в ходе превращения проводился методом ЯМР ^1H с предварительной расшивкой спектров ЯМР смесей путем привлечения модельных соединений для отнесения линий и разработки вспомогательных градуировок. При этом были получены следующие значения констант скоростей (k_{dec}) необратимого распада алкоксиаминов **2** и **3**: $4.7 \cdot 10^{14} \exp(-157\,000/RT) \text{ с}^{-1}$ (для **2**) и $5.7 \cdot 10^{14} \exp(-153\,000/RT) \text{ с}^{-1}$ (для **3**).

Наиболее вероятно, что реакция необратимого распада по отношению к обратимой диссоциации является конкурирующей, т.е. протекает параллельно, а не последовательно (как вторая стадия после диссоциации алкоксиаминов на активный углеводородный радикал и ТЕМПО). Используя значение $k_1 = 2.0 \cdot 10^{13} \exp(-124\,200/RT) \text{ с}^{-1}$, найденное в работе⁹³, можно рассчитать отношение $k_{\text{dec}}/k_1 = P_{\text{dec}} = 29 \exp(-29\,000/RT)$, характеризующее вклад побочной реакции необратимого распада алкоксиаминов в зависимости от температуры. При 433 К величина $P_{\text{dec}} \approx 10^{-2}$, т.е. необратимо распадается не более одного процента диссоциирующих молекул алкоксиамина. На первый взгляд это пренебрежимо малая величина. Однако с учетом значения периода полураспада алкоксиамина (при этой температуре $\tau_{1/2} = 0.69/k_1 \approx 0.5$ мин) получается, что за время полного полимеризационного превращения (несколько часов) алкоксиамин успевает полностью диссоциировать и вновь восстановиться (обратимый цикл) сотни раз. Поэтому небольшие на первый взгляд потери алкоксиамина из-за необратимого разрушения на каждом цикле в

конечном итоге суммируются и становятся соизмеримыми с его исходной концентрацией (полная дезактивация). При снижении температуры (например, до 393 К) величина P_{dec} падает не очень сильно (примерно в 2 раза), однако резко возрастает (почти в 40 раз) значение $\tau_{1/2}$ с соответствующим уменьшением числа обратимых циклов и таким же резким уменьшением потерь на дезактивацию алкоксиамины.

4. Кинетика полимеризации стирола, контролируемая алкоксиаминами

Кинетика полимеризации стирола в присутствии алкоксиаминов наиболее подробно описана в работе¹⁰⁶. Проведенные в ней кинетические исследования были направлены в основном на выявление характерных закономерностей, позволяющих судить о деталях механизма процесса, обеспечивающего режим живых цепей. Краткий перечень таких закономерностей приведен ниже.

- Скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера (первый порядок по мономеру) и не зависит от концентрации алкоксиамины (нулевой порядок) или от концентрации стабильного нитроксильного радикала (как правило, TEMPO), если синтез алкоксиамины осуществляется *in situ*.

- Молекулярный вес полимера линейно возрастает с глубиной полимеризации (конверсией). Этот закон соблюдается, во всяком случае, до $M_n \approx 20\,000 - 30\,000$.

- Полидисперсность полимеризата, характеризующая отношением M_w/M_n , обычно сначала уменьшается с ростом конверсии, а затем возрастает. Значение M_w/M_n колеблется в зависимости от условий проведения процесса, но, как правило, остается меньше 1.3.

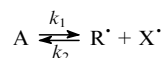
- Концентрация стабильного нитроксильного радикала, регистрируемая методом ЭПР, на всем протяжении полимеризационного процесса составляет 0.1–1.0% от исходной концентрации введенного в реакционную систему алкоксиамины (или его предшественника TEMPO).¹⁰⁷

Эти закономерности позволяют сделать следующие выводы. Независимость скорости полимеризации мономера W от концентраций алкоксиамины и стабильного нитроксильного радикала (TEMPO) и ее совпадение со скоростью спонтанной полимеризации мономера (самоиницирование) показывают, что самоиницирование практически полностью контролирует концентрацию активных центров $[R]$, которая, в свою очередь, определяет скорость полимеризации ($W \sim [R]$). Таким образом, скорость самоиницирования (W_i) (или, в общем случае, скорость любого радикального инициирования) контролирует скорость полимеризации.

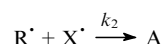
Несмотря на контролирующее влияние W_i по отношению к W , длина растущих полимерных цепей практически полностью контролируется алкоксиамином как агентом живой полимеризации: цепи растут на всем протяжении полимеризационного процесса (по крайней мере, основная их часть не обрывается). Такая ситуация возможна лишь в том случае, когда $W_i \ll W_A$ (W_A — скорость диссоциации алкоксиамины, $W_A = k_1[A]$), т.е. когда на каждый акт зарождения новой цепи приходится много актов диссоциации \rightleftharpoons рекомбинации алкоксиамины, так что каждая вновь зародившаяся цепь успевает многократно поучаствовать в этом обратимом цикле.

Сужение молекулярно-массового распределения образующегося живого полимера до значения $M_w/M_n \leq 1.3$ (по сравнению с величиной $M_w/M_n = 1.5 - 2.0$ для обычной радикальной полимеризации) также свидетельствует в пользу «живой» природы цепей. В то же время рост отношения M_w/M_n на глубоких стадиях полимеризации указывает на наличие каких-то побочных явлений.

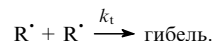
Небольшие относительные концентрации стабильного нитроксильного радикала X^\bullet ($[X]/[A] = 10^{-2} - 10^{-3}$) и их слабое изменение на протяжении основной части полимеризационного процесса говорят об очень низком значении константы равновесия $K = k_1/k_2$ процесса.



Под действием возмущающих факторов (в первую очередь, квадратичной гибели цепей $R^\bullet + R^\bullet$), развивающихся в ходе полимеризации, указанное равновесие смещается достаточно медленно, и, следовательно, всегда можно полагать, что $k_1[A] \simeq k_2[R][X]$, где $[A] \simeq [A]_0$. Если воспользоваться величиной K , измеренной независимым способом, то можно оценить концентрацию активных центров $[R]$ для основной части полимеризационного процесса. Например, при типичной для живой полимеризации на алкоксиаминах температуре 393 К значение константы равновесия равно 10^{-11} моль \cdot л $^{-1}$ (см. работу¹⁰⁶), отсюда $[R] = k_1[A]/k_2[X] = 10^{-9} - 10^{-8}$ моль \cdot л $^{-1}$. Обычно концентрация алкоксиамины равна 10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$, а концентрация нитроксильного радикала — $10^{-5} - 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. Следовательно, основная часть полимеризационного процесса протекает в условиях $[X] \gg [R]$, что обеспечивает полный контроль обратимого цикла диссоциация \rightleftharpoons рекомбинация над ростом цепей, поскольку практически полностью исключает их квадратичный обрыв. Действительно, каждая растущая цепь в присутствии диссоциирующего алкоксиамины обрывается либо линейно по схеме



(фиктивный, временный обрыв, так как аддукт A способен к диссоциации и таким образом цепь остается живой), либо квадратично по схеме



Вкладом последнего процесса определяется степень выхода роста цепи из-под контроля алкоксиамины как агента живой полимеризации. Вклады линейного и квадратичного обрывов количественно характеризуются вероятностями α_1 и α_2 .

$$\alpha_1 = \frac{k_2[R][X]}{k_2[R][X] + k_t[R]^2},$$

$$\alpha_2 = \frac{k_t[R]^2}{k_2[R][X] + k_t[R]^2}.$$

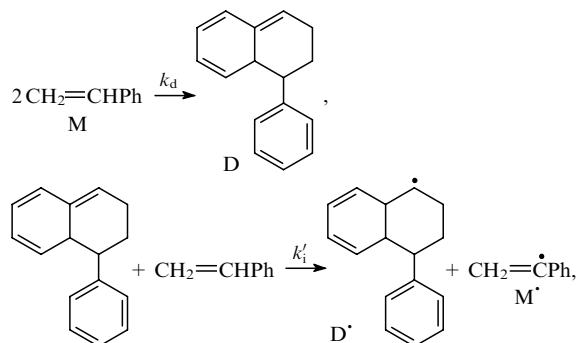
Таким образом, с учетом неравенства $[X] \gg [R]$ и соотношения $k_2 \simeq k_t$, получаем, что $\alpha_1 \approx 1$ и $\alpha_2 \ll 1$.

5. Кинетика живой радикальной полимеризации, контролируемой алкоксиаминами

Кинетический анализ процесса полимеризации в присутствии алкоксиаминов (равно как и остальных обратимых ингибиторов, инициаторов и других агентов) на первых порах производился в рамках довольно грубых приближений, упрощающих ситуацию. Предельно лаконично механизм процесса полимеризации может быть представлен схемой 1. Эту схему нужно дополнить лишь стадией генерации активных радикалов при распаде инициаторов I (органических пероксидов, гидропероксидов, азонитрилов и др.) со скоростью инициирования $W_i = k_i[I]$ (схема 5). В случае самоиницирования с участием мономера $W_i = k_{im}[M]^n$, где величина n может иметь любое значение, в зависимости от



конкретного механизма генерирования R^{\bullet} . Так, для стирола этот механизм включает реакции^{108, 109}



константы скоростей которых при 393 К равны $k_d = 3 \cdot 10^{-8}$ (по данным^{110, 111}) и $k'_i \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (по данным^{106, 112}). Величина n в этом случае находится в интервале $2 \leq n \leq 3$.

Стадии обратимого ингибирования являются ключевыми. Они позволяют растущим цепям R^{\bullet} избежать гибели в реакции квадратичного обрыва из-за конкурирующего захвата радикала R^{\bullet} стабильным свободным радикалом X^{\bullet} . При этом в промежутке между зарождением (или регенерацией) цепи R^{\bullet} успевают реагировать с мономером, осуществляя рост цепи.

Кинетический анализ такой полимеризационной схемы 5 тривиален. В стационарном приближении для вычисления скорости полимеризации W используется выражение

$$W = k_p[\text{M}] \left(\frac{W_i}{k_t} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

совпадающее с выражением для W , описывающим обычную радикальную полимеризацию (без обратимого ингибирования). Это — очевидный результат, так как в стационарном состоянии реакции обратимого ингибирования, ответственные за режим живой полимеризации, вносят нулевой вклад в стационарную концентрацию растущих полимерных цепей $[\text{R}]_s$ (и, соответственно, в величину W), так как все радикалы R^{\bullet} и X^{\bullet} , генерируемые в стадии $\text{RX} \rightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{X}^{\bullet}$, выводятся из реакционной системы в стадии $\text{R}^{\bullet} + \text{X}^{\bullet} \rightarrow \text{RX}$. Таким образом, если время установления стационарного состояния в полимеризационной системе (τ_s) много меньше времени полного превращения t , присутствие алкоксиамина не влияет на кинетику полимеризации, начиная с момента $\tau_s \ll t$, т.е. практически с самого начала полимеризационного процесса.

Однако присутствие алкоксиамина коренным образом изменяет режим роста цепей по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. Действительно, в последнем случае средняя интегральная длина цепи (v) в момент времени t описывается выражением

$$v = \frac{\int_0^t W dt}{\int_0^t W_i dt}, \quad (20)$$

Схема 5

где $\int_0^t W dt$ — суммарное число звеньев в цепях, а $\int_0^t W_i dt$ —

суммарное число возникших цепей. В частном случае при $W \approx \text{const}$ и $W_i \approx \text{const}$ $v \approx W/W_i \approx \text{const}$. В то же время в режиме живой полимеризации средняя интегральная длина цепи (v_x) в момент времени t будет определяться суммарным, накопившимся за время t , количеством «мертвых» и «живых» цепей

$$v_x = \frac{\int_0^t W dt}{\int_0^t W_i dt + [\text{RX}]_t}, \quad (21)$$

где $[\text{RX}]_t$ — стационарная (квазистационарная) концентрация алкоксиамина в момент t , равная концентрации живых цепей.

Условием реализации режима живых цепей, очевидно,

следует считать неравенство $\int_0^t W_i dt \ll [\text{RX}]_t$. При этом

$$v_x \approx \frac{\int_0^t W dt}{[\text{RX}]_t} \approx \frac{\Gamma}{[\text{RX}]_t}. \quad (22)$$

Здесь $[\text{RX}]_t \approx \text{const}$, а при условии $k_1/k_2 \ll 1$, выполняющемся, когда в качестве алкоксиамина используют имин-оксил, $[\text{RX}]_t \approx [\text{RX}]_0$. В отличие от обычной радикальной полимеризации, когда длина цепи v практически не изменяется в ходе полимеризации (уравнение (20)), в присутствии алкоксиамина (режим живой полимеризации) величина v_x возрастает пропорционально увеличению глубины превращения Γ (уравнение (22)), если суммарная концентрация цепей, генерируемых инициатором на протяжении всего полимеризационного процесса, гораздо меньше равновесной (исходной) концентрации добавки RX .

Таковы результаты простейшего и достаточно очевидного анализа полимеризационного процесса, протекающего в режиме живых цепей (схема 5) в стационарном приближении. Отметим, что в отсутствие дополнительного иницирования стационарное состояние не реализуется и анализ усложняется.

Расчетно-аналитические работы, касающиеся механизма живой радикальной полимеризации, можно разделить на следующие две группы.

1. Ранние работы,^{5, 113} целью которых было выявить принципиальные особенности механизма, ответственные за трансформацию обычной радикальной полимеризации в живую.

2. Более поздние работы,^{88, 106, 114–118} содержащие кинетический анализ механизма полимеризации и анализ молекулярно-массовых распределений образующихся полимерных продуктов с использованием суперкомпьютеров и сложных математических процедур. Очевидно, что для анализа ММР механизм, представленный на схеме 5, непригоден. Вместо растущей цепи неопределенной длины в схеме 5 должны фигурировать различные цепи, состоящие из v ($v = 1, 2, \dots$) звеньев, а реакция роста цепи должна записываться как последовательная реакция, включающая v стадий. Реакции обратимого ингибирования и квадратичного обрыва также разделяются на множество однотипных стадий, в которых участвуют реагенты R разной длины. Влиянием длины реагента R на величину констант скоростей можно пренебречь, приняв для них одинаковые значения в случае однотипных реакций. Однако число дифференциальных уравнений, которые необходимо в этом случае численно проинтегрировать, возрастает в сотни раз (вместо 5, как на схеме 5), даже если ограничить анализ не слишком длинными цепями. В работе¹¹⁵ удалось провести расчеты ММР для цепей, имеющих до 500 звеньев ($v = 500$), а в работе¹¹³ были

использованы искусственные приемы, упрощающие ситуацию (введение специальных подсистем, «closure reaction»).

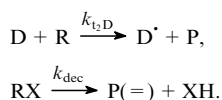
Рассмотрим более подробно результаты трех расчетно-аналитических работ^{88, 106, 114}, в которых проведено детальное сопоставление теоретических данных с экспериментальными, накопленными к настоящему времени.

В публикации¹⁰⁶ компьютерное моделирование схемы 5 для случая М — стирол, X — TEMPO проводилось на базе программного пакета PREDICI^{119–121} с использованием следующих численных значений констант скоростей и концентраций реагентов (для 393 К).

Параметр	Величина	Ссылки
Константы скорости реакции, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		
k_p	2000	102, 122
k_d	$3 \cdot 10^{-8}$	110, 111
k'_i	$5 \cdot 10^{-8}$	112
k_t	10^7	123, 124
Концентрация, моль·л ⁻¹		
[M]	10	106
[RX]	10^{-2}	106

Значения констант скоростей k_p , k_d , k'_i и k_t не корректировались в процессе сопоставления результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными, в то время как константы k_1 , k_2 и некоторые другие варьировались с целью коррекции и уточнения. Необходимость такой коррекции была обусловлена большим разбросом в значениях этих констант, приведенных в разных публикациях.

Расчеты¹⁰⁶ показали, что при $K = k_1/k_2 \leq 10^{-10}$ моль·л⁻¹ схема 5 хорошо описывает все экспериментально наблюдавшиеся закономерности, которые рассматривались в предыдущем разделе. Детальное количественное сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей параметра полидисперсности M_w/M_n от глубины полимеризации позволило уточнить значения констант k_1 и k_2 : $K \simeq 10^{-11}$ моль·л⁻¹; $k_1 = 8 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $k_2 = 8 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. В то же время такое сопоставление дало возможность дополнить схему 5 новыми стадиями, без учета которых расчетные данные плохо согласуются с экспериментальными.



Здесь $P(=)$ — полимер с концевой двойной связью, XH — гидросиламин, $k_{t2D} = 50$ л·моль⁻¹·с⁻¹ — константа скорости передачи цепи на димер D, образующийся в реакциях самоиницирования с участием мономера (см. выше), k_{dec} — константа скорости реакции диссоциации, сопровождающей гидридным переносом, $k_{dec} \simeq 10^{-5}$ с⁻¹ (см.¹⁰⁴).

Расчеты подтвердили применимость к схеме 5 принципа стационарных концентраций: при 393 К и при приведенных выше значениях констант и концентраций стационарное состояние достигается при глубине полимеризации меньшей 1%, т.е. практически с самого начала полимеризационного процесса. При этом расчетные стационарные концентрации растущих цепей [R] и стабильного иминоксильного радикала [X] составляют 10^{-8} и 10^{-5} моль·л⁻¹ соответственно.

В расчетной работе¹¹⁴ на примере той же самой реакционной системы стирол–TEMPO были получены аналогичные результаты, хотя авторы использовали иной математический аппарат — стохастический алгоритм Монте-Карло,^{125–128} позволяющий обойтись без суперкомпьютерной техники. В дополнение к расчетам для $T = 393$ К в работе¹¹⁴ выполнены расчеты для $T = 363$ К и

проведено сопоставление этих данных с экспериментальными, полученными в работе⁷⁸ при этой температуре. Приведенный ниже набор параметров обеспечивал наилучшее совпадение расчетных данных с экспериментальными.

Параметр	Величина
Концентрация, моль·л ⁻¹	
[M]	8.75
[RX]	$3.7 \cdot 10^{-3} - 4.4 \cdot 10^{-2}$
Константы скорости реакции	
k_1 , с ⁻¹	$2.5 \cdot 10^{-3}$
k_2 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$2.5 \cdot 10^8$
k_p , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	950
k_t , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	107
k_d , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$1.5 \cdot 10^{-9}$
k'_i , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$4.5 \cdot 10^{-9}$
k_{dec} , с ⁻¹	$8 \cdot 10^{-6}$

В той же работе¹¹⁴ проведено сопоставление параметров полидисперсности M_w/M_n , найденного расчетным путем и полученного аналитическими методами.^{90, 129}

Соотношение M_w/M_n рассчитывали по формуле

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{1}{\gamma x} + \frac{1}{x} \left[2 + \frac{(\beta - 1)(2 - x)}{\alpha - \beta} \right] - \frac{2\alpha(1 - \alpha)}{(\beta^2 - \alpha^2)x^2} \left[1 - (1 - x)^{\frac{1+\beta}{\alpha}} \right], \quad (23)$$

где x — конверсия мономера, $\gamma = [M]_0/[RX]$, $\alpha = [R]/[RX]$, $\beta = k_2[X]/k_p[RX]$. Проведенное сравнение показало хорошее согласие компьютерных и аналитических вычислений.

Компьютерное исследование⁸⁸ явилось наиболее полным. В нем были проанализированы два варианта полимеризационного процесса в режиме живых цепей: без дополнительного иницирования (схема 1) и с варьированием интенсивности иницирования для установления масштабов влияния иницирования на полидисперсность M_w/M_n (схема 5). Рассматривался также вариант синтеза RX *in situ* и варианты синтеза RX с различной динамикой обратимости (за счет варьирования констант k_1 и k_2 в широких пределах).

Первый вариант (см. схему 1) представляет собой нестационарный процесс. Было найдено, что для очень малых времен, $t \ll [k_1^2(k_t[RX]_0/k_1 - 1)]^{-1/2} \simeq (k_1 k_t [RX]_0)^{-1/2}$, справедливо равенство

$$[R] = [X] = k_1 [RX]_0 t; \quad (24)$$

для временного интервала $(k_1 k_t [RX]_0/3)^{-1/2} \ll t \ll k_t [RX]_0/24 k_1^2$, включающего практически все время полимеризации,

$$[R] = [RX]_0 \left[\frac{k_1}{3(k_t [RX]_0)^2 t} \right]^{1/3},$$

$$[X] = [RX]_0 \left(\frac{3k_1^2 t}{k_t [RX]_0} \right)^{1/3},$$

$$[RX] = [RX]_0 - [X] \simeq [RX]_0,$$

$$[P] = [X] - [R] \simeq [X],$$

$$[M] = [M]_{0\text{exp}} \left\{ -\frac{3}{2} k_p [RX]_0 \left[\frac{k_1 t^2}{3(k_t [RX]_0)^2} \right]^{1/3} \right\}; \quad (25)$$

для очень больших времен $t \gg 2 k_t [RX]_0/k_1^2$ концентрации изменяются следующим образом:

$$\begin{aligned}
[R] &= \frac{[RX]_0}{k_1 t}, \\
[X] &= [RX]_0 \left(1 - \frac{k_t [RX]_0}{k_1^2 t} \right) \simeq [RX]_0, \\
[RX] &= \frac{[RX]_0^2 k_t}{k_1^2 t}, \\
[P] &= [X] - [R] \simeq [X] \simeq [RX]_0.
\end{aligned} \quad (26)$$

При выводе соотношений (24)–(26) предполагалось, что константы k_2 и k_t в схеме 1 одинаковы ($k_2 \equiv k_t$). Для того чтобы временные пределы для соотношений (25) не препятствовали их применимости на протяжении всего полимеризационного процесса от $t_0 \simeq 10^2$ до $t_k \simeq 10^4$ с (см.[¶]) необходимо, чтобы $k_1 \ll 2$ с⁻¹ (или 0.7 с⁻¹) (в зависимости от выбора значения k_t : 10^8 или 10^7 л·моль⁻¹·с⁻¹ при обычно используемых значениях $[RX]_0 \simeq 10^{-2}$ моль·л⁻¹). Поскольку значения k_1 для алкоксиаминов, используемых в живой полимеризации, при рабочих температурах не превышают 10^{-2} с⁻¹, то верхний и нижний пределы, ограничивающие временной интервал со стороны t_k и t_0 , всегда соблюдаются.

Полученные аналитические выражения (24)–(26) позволяют оценить время, необходимое для достижения максимальной концентрации растущих полимерных цепей $[R]_{\max}$. При $k_1 = 10^{-2}$ с⁻¹, $k_t = 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и $[RX]_0 = 10^{-2}$ моль·л⁻¹ имеем $t_{\max} = (2k_1 k_t [RX]_0)^{-1/2} \simeq 0.02$ с. Подставляя это значение в уравнение (24) получаем $[R]_{\max} \simeq 2 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹.

Механизм полимеризационного процесса, описываемого схемой 1, до сих пор не реализован на практике из-за наличия самоиницирования для тех мономеров, которые удаётся вовлечь в режим живой полимеризации при помощи алкоксиаминов (стирол и ряд его производных или смеси стирола с другими мономерами). Поэтому целесообразно использовать преимущества аналитической формы решения уравнений (24)–(26) для выяснения механизма действия алкоксиаминов (а также любых других агентов, способных обратимо акцептировать растущие полимерные цепи) как агентов живой полимеризации.

В частности, использование выражения (25) для определения величины k_1 (в комбинации с k_t) для алкоксиаминов из кинетики накопления X, регистрируемой методом ЭПР, представляется очень удобным. Очевидно, что эксперимент в этом случае следует проводить в таких растворителях, в которых в данном температурном интервале не развивается самоиницирование (стирол и его производные, конечно, исключаются). Отсутствие стадии роста цепи не играет роли для инертных растворителей, так как при выводе уравнения (25) эта стадия не учитывается.

Анализ ММР в случае схемы 1 приводит к следующим интересным результатам. Так, например, вклад квадратичного обрыва ($R^* + R^* \rightarrow P$), порождающего мертвые цепи и расширяющего таким образом ММР, можно настолько уменьшить, что величина M_w/M_n будет близка к единице с точностью до сотых долей. Условия минимизации определяются значением константы k_1 . Если при $[RX] = 10^{-2}$ моль·л⁻¹ значение k_1 варьирует в пределах от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, то при $k_p = 2000$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_t = 2.5 \cdot 10^{-8}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и $[M] = 10$ моль·л⁻¹ величина M_w/M_n остается в пределах 1.01–1.03. При увеличении константы k_1 на один и два порядка полидисперсность M_w/M_n возрастает до 1.107 (при $k_1 = 3 \cdot 10^{-1}$ с⁻¹) и до 1.412 (при $k_1 = 3$ с⁻¹) соответственно. Отметим, однако, что зна-

чения $k_1 \geq 10^{-1}$ с⁻¹ не реальны (не известны) для алкоксиаминов.

Варьирование концентрации $[RX]$ при заданном значении k_1 ($k_1 = 10^{-2}$ с⁻¹) практически не сказывается на полидисперсности: величина M_w/M_n уменьшается примерно на 0.01 при увеличении $[RX]$ в 30 раз (от $3 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-1} моль·л⁻¹).

Все приведенные выше значения M_w/M_n относились к глубине полимеризации $\Gamma = 90\%$. Зависимость параметра полидисперсности M_w/M_n от величины Γ определяется численными значениями k_1 и $[RX]$: при малых значениях k_1 и больших значениях $[RX]$ на ранних стадиях полимеризации полидисперсность высока, а затем с ростом Γ снижается. Так, при $k_1 = 10^{-2}$ с⁻¹ и $[RX] = 10^{-1}$ моль·л⁻¹ величина M_w/M_n меняется от 1.308 при $\Gamma = 5\%$ до 1.026 при $\Gamma = 50\%$ и достигает 1.017 при $\Gamma = 90\%$. Для больших значений k_1 , наоборот, полидисперсность растет с увеличением Γ . Например, при $k_1 = 3$ с⁻¹ и $[RX] = 10^{-2}$ моль·л⁻¹ величина M_w/M_n составляет 1.079, 1.256 и 1.412 для глубины полимеризации, равной 5, 50 и 90% соответственно.

Полученные расчетные результаты позволяют прогнозировать эффективность аддуктов RX как агентов живой полимеризации. Действительно, в начале полимеризационного процесса при временах t , не слишком больших по сравнению с t_{\max} , когда концентрации продуктов диссоциации RX — растущих полимерных цепей R^* и их акцептора X^* — соизмеримы, велик вклад мертвого полимера (продукта квадратичного обрыва цепей) и, соответственно, высок уровень полидисперсности ($M_w/M_n \rightarrow 1.5–2.0$). Затем, по мере уменьшения $[R]$ и роста $[X]$, этот вклад уменьшается вместе с соответствующим падением полидисперсности. Темп этого падения определяется величиной k_1 , так как убыль $[R]$ и соответствующий ей прирост $[X]$ есть следствие необратимого расходования радикалов R^* в реакции квадратичного обрыва цепей $R^* + R^* \rightarrow P$, смещающего равновесие диссоциации в сторону образования X. Поэтому возрастание числа циклов диссоциация \rightleftharpoons рекомбинация, происходящих в единицу времени (т.е. увеличение k_1), ведет к ускорению накопления X (и уменьшению $[R]$). В свою очередь, уменьшение $[R]$ и возрастание $[X]$ приводит к уменьшению количества полимера, продуцируемого в мертвом режиме $R^* + R^* \rightarrow P$, и к увеличению доли полимера, возникающего в живом режиме $R^* + X^* \rightarrow RX$. Соответственно полидисперсность будет изменяться от значений 1.5–2.0, характерных для больших вкладов мертвого полимера, до значений ~ 1.0 , свойственных живым цепям.

Однако наряду с положительным эффектом (ускорением перехода от начального режима с большим вкладом мертвого полимера к режиму с его малым вкладом) высокие значения k_1 имеют и отрицательный эффект, так как при больших значениях k_1 абсолютная величина вклада мертвого полимера увеличивается вследствие более высокого порядка по $[R]$ реакции постоянного обрыва цепи $R^* + R^* \rightarrow P$ по сравнению с реакцией временного обрыва цепи $R^* + X^* \rightarrow RX$. Кроме того, при слишком больших значениях k_1 полидисперсность будет увеличиваться с ростом глубины полимеризации. Поэтому необходимо найти оптимальное значение k_1 . Границы оптимального интервала значений k_1 можно оценить, используя результаты рассматриваемой расчетно-аналитической работы⁸⁸.

В работе⁸⁸ проведены также компьютерные расчеты полимеризационного процесса, описываемого схемой 5, включающей стадию дополнительного иницирования. Расчеты выполнены как для случая самоиницирования (применительно к стиролу — это тримолекулярное иницирование с константой скорости $k_s = 2 \cdot 10^{-10}$), так и для случая иницирования с использованием обычного радикального инициатора (мономолекулярное иницирование с константой $k_i = 5 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, концентрация инициатора $[I] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹). Для этого случая результаты расчетов приведены лишь в численном виде, а не в аналитическом.

[¶] Верхнее (t_k) и нижнее (t_0) значения для временного интервала полимеризационного процесса подчиняются критериям $t_k \ll k_t [RX]_0 / 24 k_1^2$ и $t_0 \gg (k_1 k_t [RX]_0 / 3)^{-1/2}$.

Одним из важнейших результатов, полученных в работе⁸⁸, является численная оценка времени t_s , необходимого для установления в реакционной системе стационарного состояния. В отличие от обычной радикальной полимеризации, когда $t_s < 1$ с, в присутствии RX величина t_s резко возрастает и составляет 10^2 – 10^4 с в зависимости от соотношения скорости инициирования роста цепи и скорости диссоциации RX. Эта численная оценка показывает, что при определенных условиях для анализа схемы 5 действительно можно пользоваться стационарным приближением.

Другим важным результатом является установление факта различного влияния скорости инициирования на скорость полимеризации и на полидисперсность образующегося полимера. С ростом скорости инициирования W_i скорость полимеризации W при определенных условиях возрастает сильнее, чем параметр полидисперсности M_w/M_n . Поэтому можно существенно ускорить полимеризацию, практически не увеличивая при этом отношение M_w/M_n . Например, для стирола (393 K, $k_p = 2000$, $k_t = 2.5 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹) при значении $[RX] = 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ($k_i = 10^{-2}$ с⁻¹) без инициирования ($W_i = 0$) рассчитанное время достижения глубины полимеризации 90% равно 165 ч, а отношение $M_w/M_n = 1.017$. При скорости инициирования $W_i = 2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ средняя скорость полимеризации возрастает примерно в 2 раза и 90%-ная глубина полимеризации достигается за 81 ч, при этом полимер остается практически монодисперсным ($M_w/M_n = 1.04$).

Подытоживая результаты расчетно-аналитических работ^{88, 106, 114} можно сделать следующие выводы.

Режим живой радикальной полимеризации в присутствии добавок алкоксиаминов (вводимых в готовом виде или синтезируемых *in situ*) обеспечивается механизмом, представленным на схеме 1, где отсутствует стадия дополнительного инициирования. Здесь инициирование осуществляется только за счет обратимой диссоциации $RX \rightleftharpoons R^{\cdot} + X^{\cdot}$. В данном случае мы имеем дело с трансформацией обычной радикальной полимеризации в живую за счет превращения короткоживущего носителя цепи R ($\tau < 1$ с $\ll t$, где t — полное время протекания полимеризационного процесса) в долгоживущий ($\tau > t \approx 10^4$ с).

Процесс, состоящий только из стадий, приведенных на схеме 1, является «идеальным» с точки зрения полидисперсности образующегося полимера: при значениях $K = k_1/k_2$, характерных для известных алкоксиаминов, и величинах k_p и k_t , характерных для известных мономеров, существует температурный интервал проведения процесса, в котором продукт полимеризации является практически монодисперсным ($M_w/M_n = 1.0$). Однако этот механизм не реализуется на практике.

Практически реализуемый механизм описывается схемой 5. Для него характерна более высокая скорость полимеризации по сравнению со скоростью процесса, описываемого схемой 1. Если реальный полимеризационный процесс не выходит за рамки определенных ограничений по скоростям реакций инициирования $I \rightarrow R^{\cdot}$ и $RX \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$, то в результате образуется практически такой же монодисперсный продукт ($M_w/M_n = 1.0$), как и в «идеальном» случае (см. схему 1).

Сопоставление расчетно-аналитических данных с экспериментальными показывает, что все наблюдаемые экспериментально закономерности (см. предыдущий раздел) описываются в рамках механизма, представленного на схеме 5, за исключением некоторых нюансов эволюции параметра M_w/M_n на глубоких стадиях полимеризации. Строго количественное описание этих нюансов проведено в рамках усложненного механизма, дополненного побочными реакциями диспропорционирования (см. выше).

В ходе проведенного сравнения расчетных данных с экспериментальными были апробированы значения констант скоростей k_i , k_1 , k_2 , k_p , k_t , k_{tD} и k_{dec} для реакцион-

ной системы стирол–ТЕМРО, взятые из литературы или измеренные независимым способом. В тех случаях, когда разброс известных из литературы значений K был велик (значения K различались на порядок и более), производилась корректировка и отбор наиболее вероятных значений K .

Таким образом, изложенные выше результаты детального количественного анализа^{88, 106, 114} полимеризационных процессов, протекающих в присутствии алкоксиаминов или других соединений с аналогичными свойствами, могут служить теоретической основой для конструирования различных процессов живой полимеризации, поскольку были установлены корреляции между параметрами реакции (температурой и концентрацией реагентов) и свойствами агентов живой полимеризации (значениями k_1 и k_2 при данной температуре). В то же время эти результаты можно использовать для выбора оптимальных условий проведения полимеризационного процесса с участием конкретной реакционной системы стирол–ТЕМРО вместо того, чтобы проводить трудоемкую технологическую проработку процесса.

В самое последнее время при изучении методом ЭПР механизма живой полимеризации стирола в присутствии алкоксиаминов обнаружено,^{99, 100} что в системе стирол–дибензоилпероксид–ТЕМРО (синтез алкоксиаминов *in situ*) при промежуточных конверсиях на фоне обычного спектра ЭПР радикала ТЕМРО появляется спектр, принадлежащий иминоксилу неизвестной природы (обозначим его через X'). То же самое явление наблюдалось^{85, 130, 131} при полимеризации стирола в присутствии алкоксиаминов, заранее синтезированного из стирола и ТЕМРО.

Спектр этого «дополнительного» иминоксила X' характеризуется более широкими линиями и меньшей величиной константы расщепления $a_N = 13.6$ Э, в то время как для «нормального» ТЕМРО $a_N = 15.6$ Э. Такое значительное изменение параметров спектра ЭПР свидетельствует о существенном изменении природы заместителей при группе $^{\cdot}O-N$. Заметное уменьшение a_N с одновременным уширением линий спектра могло бы возникнуть, например, при появлении фенильного заместителя в составе X' (тогда $a_N = 12.1$ – 13.5 Э (см.¹³²)). На эту возможность указывает и тот факт, что «дополнительный» иминоксил X' возникает только тогда, когда в качестве мономера используется стирол. Конкретный химический механизм образования X' и его роль в процессе полимеризации пока точно не установлены. Возможно, что X' не участвует в обратимом цикле диссоциации \rightleftharpoons рекомбинация, а накапливаясь, просто повышает⁸⁵ суммарную концентрацию иминоксидов. Еще более вероятно, что X' все же принимает участие в цикле, образуя аддукт RX' , имеющий более высокое значение константы равновесия $K' = k'_1/k'_2$, чем аддукт RX .

Заметим, наконец, что в работе¹³³ приводятся экспериментальные данные, существенно расходящиеся с расчетными данными, полученными с использованием дополненной схемы 5. Авторы¹³³ интерпретируют причины такого расхождения.

6. Расширение области применения алкоксиаминов. Сополимеризация стирола и его производных с другими мономерами

Алкоксиамины как агенты живой радикальной полимеризации оказались эффективными только для таких мономеров как стирол и его производные (4-гидрокси-, 4-ацетоксисти-ролы,⁶⁹ 4-бромстирол,⁷⁰ 3-хлорметил-, 4-хлорметилсти-ролы,⁷¹ 4-этил-4'-винилбифенил, 1,4-дивинилбензол⁷⁴ и др.). Многочисленные попытки^{61, 73–78} осуществить с участием алкоксиаминов процесс живой полимеризации других мономеров, таких как акрилаты, метакрилаты, винилацетат и др. либо вовсе не достигали цели, либо приводили к результатам, имеющим ограниченную ценность (незначительный выход полимера, очень низкие молекулярные массы). Наибо-

лее удачной оказалась попытка синтеза полиакрилатов при 428 К в присутствии ТЕМПО, замещенного гидроксильной группой (4-НО-ТЕМПО).⁷³ Таким путем удалось получить полиакрилаты на основе *n*-бутилакрилата и других со значениями $M_n = 10\,500 - 27\,000$ и $M_w/M_n \geq 1.53$.

Наиболее вероятной причиной такой ситуации является, по-видимому, отсутствие у перечисленных выше мономеров фенильного заместителя, присутствующего в молекуле стирола и его производных, который, как отмечалось выше, влияет на прочность обратимо диссоциирующей связи $C-ON$ в RX . Известно,⁸⁴ что ароматический цикл приводит к перераспределению электронной плотности в области близлежащей ковалентной связи таким образом, что эта связь ослабляется, и ее энергия уменьшается на несколько десятков килоджоулей. В алкоксиаминах RX на основе (мет)акрилатов и других подобных мономеров связь $C-ON$ слишком прочная. Для ее диссоциации со скоростью, необходимой для реализации живой полимеризации, требуется более высокая температура. При этом может измениться сам механизм диссоциации: вместо обратимого процесса с образованием R^{\cdot} и X^{\cdot} происходит необратимое превращение RX в $R(=)$ и гидроксиламин XNH_2 . Возможно, именно по этой причине повышение температуры полимеризации акрилатов до 428 К (вместо 383–403 К для стирола) не привело к заметному успеху.⁷⁵

Сам факт способности (мет)акрилатов и подобных им мономеров к живой полимеризации по механизму, представленному на схеме 5, т.е. путем наращивания длины полимерных цепей R^{\cdot} в момент их высвобождения из аддуктов RX ($R^{\cdot} + M \rightarrow RM^{\cdot}$), сомнений не вызывает. Об этом свидетельствует, например, такой важный результат,⁷⁸ как возможность получения блоксополимеров стирола с (мет)акрилатами путем двухстадийного синтеза. Первой стадией этого процесса является живая полимеризация стирола в присутствии алкоксиамина вплоть до полного израсходования стирола с образованием полистиролоксиамина RX (полистирольные цепи R с концевой группой X). Вторая стадия — сополимеризация полистиролоксиамина с новым мономером (мет)акрилатом. Второй этап полимеризации проводят при той же температуре, что и первый, или при более высокой. В результате наряду с полистиролом образуется значительное количество блоксополимера полистирол–поли(мет)акрилат, что указывает на хотя бы частичную реализацию режима живой полимеризации на второй стадии синтеза. Если при этом на второй стадии добавлять не чистый (мет)акрилат, а его смесь со стиролом, то выход блоксополимера возрастает, достигая ~100% при высоких содержаниях стирола в смеси. Второй блок сополимера в этом случае представляет собой статистический сополимер стирол–(мет)акрилат.^{60, 89–91, 95, 134–140}

Введение добавок стирола к (мет)акрилатам с целью увеличения эффективности алкоксиаминов как агентов живой полимеризации наиболее детально исследовалось в работах^{78, 79, 85}. Оказалось, что при достаточных содержаниях стирола в смеси можно реализовать режим, близкий к режиму живой полимеризации. В частности, в работе⁷⁹ показано, что метакрильные двойные связи вовлекаются в процесс живой полимеризации, контролируемый алкоксиаминами, при добавлении не менее 50 мол.% стирола. Этот результат не тривиален и не очевиден. Действительно, если считать, что в процессе обратимой диссоциации $RX \rightleftharpoons R^{\cdot} + X^{\cdot}$ принимают участие только те полимерные цепи, у которых концевым звеном в момент рекомбинации $R^{\cdot} + X^{\cdot}$ является стирол, то процесс живой полимеризации должен очень быстро затухать. Это связано с тем, что константы сополимеризации r_1 и r_2 для системы метакрилат–стирол обе меньше единицы ($r_1 \approx 0.45$, $r_2 \approx 0.55$).¹⁴¹ Близкие значения r_1 и r_2 приводят к отчетливо выраженному чередованию звеньев, так что вероятность появления на конце растущей цепи в момент рекомбинации

стирольного и метакрилатного звеньев практически одинакова. Таким образом, в каждом цикле диссоциация \rightleftharpoons рекомбинация примерно половина цепей будет возвращаться в исходное состояние RX уже в неактивной форме R_MX , что приведет к быстрому затуханию процесса живой полимеризации, если, конечно, верны рассмотренные выше предположения о влиянии ароматического заместителя на прочность диссоциирующей связи $C-ON$ в RX (R_M — цепь с концевым метакрилатным звеном, R_C — со стирольным звеном).

Время полной дезактивации (τ_d) первоначально введенного в метакрилат–стирольную смесь алкоксиамина R_CX ($R_CX \rightarrow R_MX$) можно оценить на основе частоты повторения циклов диссоциация \rightleftharpoons рекомбинация, определяемой значением константы k_1 . Принимая $k_1 = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, получим $\tau_d \leq t \approx 10^4 \text{ с}$ (t — время полного полимеризационного превращения). Действительно, за время τ , равное примерно трем периодам полураспада R_CX ($\tau = 3 \cdot 0.69/k_1 = 2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3 \text{ с}$), практически все молекулы исходного аддукта R_CX в среднем по одному разу претерпевают диссоциативное превращение, и около половины из них превращаются при этом в R_MX , т.е. дезактивируются. При многократном повторении этого цикла концентрация $[R_CX]$ снизится по сравнению с ее исходным значением $[R_CX]_0$ в 0.5^{-n} раз (n — число циклов). Например, при $n = 3$ она понизится в $(0.5)^{-3} = 8$ раз, что адекватно практически полной дезактивации алкоксиамина как агента живой полимеризации. Тогда $\tau_d \approx 3\tau = 6 \cdot 10^2 - 6 \cdot 10^3 \text{ с}$, т.е. дезактивация произойдет раньше, чем завершится полимеризационный процесс.

Исходя из высказанных соображений, можно предположить, что в ходе полного превращения длительностью $t \approx 10^4 \text{ с}$ сополимеризация метакрилатов со стиролом в присутствии алкоксиаминов при соотношении мономеров, близком к эквимольному, будет протекать в режиме живой полимеризации лишь на начальных стадиях процесса. Затем из-за дезактивации исходного аддукта R_CX полимеризационный процесс либо превращается в обычную радикальную полимеризацию (если скорость иницирования W_i достаточно большая), либо затухает (если W_i слишком мала). Отсутствие экспериментальных свидетельств подобной эволюции⁷⁹ авторы работы⁸⁰ объясняют влиянием на прочность связи $C-ON$ не только последнего, но и предпоследнего звена полимерной цепи, полагая, что ароматический цикл существенно ослабляет ее даже в том случае, когда он отделен от этой связи метакрилатным звеном. При таком подходе аддукт R_MX уже не является полностью дезактивированной формой. В этом случае будет иметь место лишь частичная дезактивация R_MX , поэтому константа скорости диссоциации k_d будет сохранять достаточно высокое значение.

В работе¹⁰¹ на примере бутилакрилата изучена сополимеризация стирола с акрилатами в присутствии ТЕМПО. Здесь обе константы сополимеризации r_1 и r_2 также меньше единицы, но их значения $r_1 = 0.15$ и $r_2 = 0.76$ (M_1 — бутилакрилат, M_2 — стирол) говорят о предпочтительном реагировании растущих цепей с молекулами стирола по сравнению с молекулами акрилата. Частота дезактивации аддуктов R_CX в каждом цикле диссоциация \rightleftharpoons рекомбинация в случае акрилатов меньше, чем в случае метакрилатов. Возможно, именно поэтому для акрилатов в работах^{82, 83, 101, 142} были получены обнадеживающие результаты. Показано,¹⁰¹ что при соотношении стирол:бутилакрилат, равном 77:23 (азеотроп), при $T = 393 \text{ К}$ и $[ТЕМПО] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ сополимеризация обнаруживает явные признаки живого процесса. Так, величина M_n возрастает с увеличением глубины превращения. Наилучший показатель полидисперсности $M_w/M_n = 1.29$ (при $\Gamma = 65\%$ и $M_n = 59100$) существенно отличается от характерного для обычной радикальной полимеризации, а сам процесс, по данным метода ЭПР, протекает в условиях практически стационарной

концентрации свободного иминоксила $[X] = (1.7-2.6) \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ (по крайней мере в интервале $20 < \Gamma < 45\%$). Сопоставляя концентрации $[X]$ и величины скорости полимеризации W на «стационарном» участке полимеризационного процесса, можно оценить величину константы равновесия $K = k_1/k_2 = W[X]/k_p[M][X]_0$ ($[M]$ — суммарная текущая концентрация обоих мономеров, $k_p = 2040$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$).¹⁰¹ В интервале $20 < \Gamma < 45\%$ значение $K \cdot 10^{11}$ изменяется в пределах от 2.7(1.8) до 3.7(3.4) моль \cdot л $^{-1}$ (в скобках приведены данные экспериментов, отличающихся способом синтеза алкоксиамина *in situ*). В то же время для гомополимеризации стирола в тех же условиях той же группой исследователей было получено значение $K = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-11}$ моль \cdot л $^{-1}$ (см. работу⁹⁹).

Авторы работы¹⁰¹ полагают, что наблюдающееся уменьшение значений K в ходе сополимеризации связано с дезактивацией аддукта R_CX вследствие замещения концевой стирольной звена в R на акрилатное. Такое предположение подтверждается возрастанием показателя полидисперсности к концу процесса до значений 1.5–1.7 при $\Gamma \rightarrow 80\%$. Вероятно, что с этим же связано и отклонение роста M_n от линейного закона с увеличением глубины превращения, так что при $\Gamma > 70\%$ величина M_n выходит за предельные значения. Факт дезактивации R_CX косвенно подтверждается также и тем обстоятельством, что гомополимеризация акрилата в аналогичных условиях осуществить не удалось.

В работе¹⁴³ рассмотрен прием увеличения эффективности живой полимеризации диметакрилата в присутствии алкоксиаминов путем его сополимеризации со стиролом в области трехмерной радикальной полимеризации. При этом существенно, что обеспечивающее режим живой сополимеризации разбавление сеткообразующего мономера — диметакрилата — стиролом в 2–3 раза лишь незначительно уменьшает среднеобъемную плотность сетки ν в сополимере по сравнению с гомополимерами диметакрилата. Дело в том, что в гомополимерах вследствие циклизации^{144–146} эффективная величина ν значительно ниже номинальной, и сополимеризация диметакрилата с несеткообразующими мономерами типа стирола, в молекуле которых имеется лишь одна двойная связь, увеличивает значение ν , приближая его к номиналу.

В заключение можно констатировать, что сополимеризация (мет)акрилатов и подобных им мономеров со стиролом оказалась достаточно эффективным способом расширения области применения алкоксиаминов как агентов живой полимеризации.

7. Применение алкоксиаминов для синтеза блоксополимеров

Тривиальный метод синтеза блоксополимеров с использованием живых цепей включает две стадии. Первая — живая полимеризация первого мономера (M_1) с образованием гомополимера требуемой молекулярной массы M_n с минимальным уровнем полидисперсности (желательно, $M_w/M_n = 1.0$, блок А). Вторая — дополимеризация живых цепей, полученных на первой стадии, в среде другого мономера (M_2) с образованием второго блока, также с контролируемыми значениями M_n и M_w/M_n (блок В). Очевидно, что подобный метод применим только в том случае, если активный центр на конце живой цепи А способен инициировать живую полимеризацию M_2 . С учетом рассмотренных выше ограничений активности алкоксиаминов как агентов живой полимеризации понятно, что указанным путем можно получить только блоксополимеры АВ на основе стирола и его производных. В качестве блока А обычно используют полистирол, а в качестве блока В — гомополимер какого-либо замещенного стирола или наоборот.

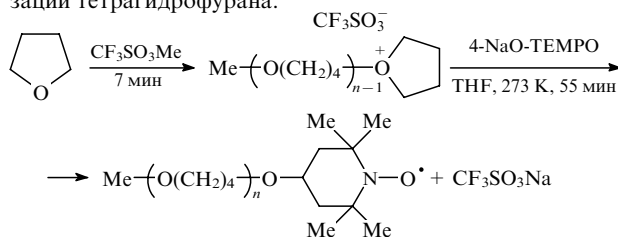
В работе⁷⁰ описан синтез блоксополимера АВ, в котором блоком А является «живой» поли-*n*-бромстирол, а блоком В — полистирол. Блок А получали полимеризацией *n*-бромстирола в присутствии 4-метокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила и дибензоилпероксида. Образовавшийся таким путем живой поли-*n*-бромстирол использовали во второй стадии в качестве агента живой полимеризации стирола (блок В). В конечном итоге получили блоксополимер АВ.

Другим примером⁷¹ является синтез блоксополимера, в котором блоком А является гомополимер 3(4)-хлорметилстирола (смесь изомеров, взятых в соотношении 2:1), а блоком В — полистирол. Алкоксиамин был синтезирован *in situ* из ТЕМПО и дибензоилпероксида в среде 3(4)-хлорметилстирола.

Если в качестве блоков А и В вместо гомополимеров использовать сополимеры с содержанием стирола или его производных, достаточным для обеспечения необходимого уровня эффективности алкоксиаминов как агентов живой полимеризации, то ассортимент блоксополимеров типа АВ можно существенно расширить.^{51, 55, 73, 76, 79, 140, 147–157}

Так, в работе⁷³ утверждается, что увеличить ассортимент блоксополимеров можно, проводя полимеризацию алкил-акрилатов (включая бутилакрилат) при повышенных температурах (428 К) в присутствии иминоксильного радикала типа 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила.[†] Таким путем были синтезированы не только двухблочные сополимеры типа АВ (А — полиалкилакрилат, В — полистирол), но и трехблочные типа АВА, ВАВ, а также двухблочные сополимеры АА', где А' — алкилакрилат, отличающийся от А типом алкильного заместителя.

В работах^{73, 158–160} при синтезе блоков А и В предложено использовать разнотипные способы полимеризации. В этом случае осуществляется модификация стабильного иминоксильного радикала введением в его состав дополнительных функциональных групп при сохранении несущей неспаренный спин атомной группы. Наиболее удобным для такой модификации является 4-НО-ТЕМПО, синтезируемый по методике¹⁶¹. В этом случае объектом модификации служит гидроксильная группа. Так, в работе¹⁶² для синтеза блоксополимера политетрагидрофуранполистирола применили катионную полимеризацию в сочетании с живой радикальной полимеризацией. Сначала обработкой 4-НО-ТЕМПО гидридом натрия при комнатной температуре был синтезирован 4- NaO -ТЕМПО, способный реагировать с живыми цепями, образующимися при катионной полимеризации тетрагидрофурана.



Полимерные цепи, состоящие из тетрагидрофурановых звеньев, с концевой иминоксильной функциональной группой (блок А), которые являются «мертвыми» в катионной полимеризации, «оживают» в среде стирола (а также стирол-производных или их смесей с иными мономерами) и наращивают блок В по механизму живой радикальной полимеризации. В работе¹⁶² синтез блока В был проведен при 368 К за 3.5 ч в присутствии дибензоилпероксида (синтез алкоксиамина *in situ*) с последующим прогревом при 398 К в течение 64 ч. При этом молекулярно-массовые характеристики и

[†] При синтезе соответствующего алкоксиамина авторы работы⁷³ вместо обычно используемого дибензоилпероксида применяли азобисизобутиронитрил, а сам синтез проводили не при 363–368 К, как это принято, а при 378 К.

рой свидетельствует как рост M_n с конверсией, так и сужение ММР.

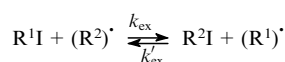
Приведенные примеры свидетельствуют о расширении возможностей применения алкоксиаминов в процессах живой полимеризации.

Очевидно, что аналогично алкоксиаминам могут действовать и другие аддукты RX , которые способны в условиях полимеризации диссоциировать на два свободных радикала, один из которых (R^{\cdot}) активен, т.е. способен к реакции $R^{\cdot} + M \rightarrow RM^{\cdot}$ с мономером M , а другой (X^{\cdot}) стабилен и способен лишь к рекомбинации $R^{\cdot} + X^{\cdot} \rightarrow RX$. Некоторые из таких веществ, например дитиокарбаматы,^{40, 41, 200} применялись задолго до алкоксиаминов. В настоящее время подобные соединения применяют значительно реже, чем алкоксиамины, по-видимому, из-за большего числа побочных реакций, осложняющих процесс живой полимеризации. Однако у них и сходных с ними веществ, объединяемых общим названием — инифертеры, имеется и ряд достоинств, наиболее существенным из которых является фотоактивность при гомолитической диссоциации под действием фотооблучения.

Разработка новых агентов для живой радикальной полимеризации, способных к обратимой фотодиссоциации, является, по-видимому, одним из перспективных направлений, позволяющих существенно снизить температуру проведения процесса (в пределе до комнатной температуры). Предпринята попытка осуществить живую радикальную полимеризацию метилметакрилата в присутствии RX , содержащего пиперидинотиокарбонилтио-группы, при низких температурах путем фотодиссоциации аддукта RX вместо его термического разложения.²⁰¹

В последнее время ведутся интенсивные исследования по поиску соединений, способных к обратимому гомолитическому разложению в полимеризационных системах. Так, в 1997 г. было опубликовано сообщение²⁰² о живой сополимеризации стирола с метилакрилатом при 393 К в присутствии ди(изопропилокситиокарбонил)дисульфида в качестве RX . Полученный в работе²⁰² сополимер отличался меньшей полидисперсностью, чем его аналог, полученный в ходе обычной радикальной полимеризации. (Авторы отмечают линейный рост M_n с конверсией.)

Совсем недавно в качестве агентов живой полимеризации были апробированы галогенсодержащие органические соединения. Так, в присутствии ω -полистиролиодида удалось провести радикальную полимеризацию стирола (инициатор — дибензоилпероксид) в режиме живых цепей при 353 К.²⁰³ Оказалось, что активация «спящих» цепей RI протекает не путем обратимой диссоциации $RI \rightleftharpoons R^{\cdot} + I^{\cdot}$, а в результате реакции радикального замещения



с константой скорости $k_{ex} = 3.1 \cdot 10^7 \exp(-27.8/RT)$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Можно видеть, что энергия активации реакции радикального замещения (27.8 кДж·моль⁻¹) существенно ниже энергии активации термической диссоциации алкоксиаминов (124 кДж·моль⁻¹).

Таким образом, описанный выше подход, основанный на использовании обратимой гомолитической диссоциации аддуктов RX , остается пока весьма перспективным. Об этом свидетельствует как неослабевающий поток публикаций, так и появление в них чисто технологических акцентов.^{81, 204–211} Из таких исследований отметим, например, работы^{81, 204–206, 210}, направленные на поиск путей реализации полимеризационного процесса не только в массе, но и в водных растворах, эмульсиях и дисперсиях.

VI. Галогенидные комплексы переходных металлов с органическими лигандами как агенты живой полимеризации

В настоящее время развивается альтернативный подход к живой радикальной полимеризации, основанный на применении в качестве ее агентов соединений переходных металлов со смешанным лигандным составом, включающим атомы галогенов и органические лиганды. Для краткости мы будем именовать их галогенидами переходных металлов (ГПМ). Обычно используют хлориды или бромиды металлов общей формулы $M^nY_nL_m$ (M — переходный металл, n — валентность металла, Y — анионы Cl^- или Br^- , L — органические лиганды, которыми, как правило, являются сильные доноры, такие как циклические амины, линейные полиамины, трифенилфосфины и др.). Развитие этого подхода, судя по частоте публикаций, связано главным образом с именем Матишевского (США).

Стимулом к быстрому развитию исследований живой радикальной полимеризации, контролируемой комплексами $M^nY_nL_m$, явились три достоинства новых агентов, выгодно отличающие их от стабильных свободных радикалов, описанных в предыдущих разделах.

1. Самое важное преимущество соединений $M^nY_nL_m$ заключается в том, что их действие не ограничивается, как в случае ТЕМПО, типом полимеризуемого мономера (стирол и стиролпроизводные, бутилакрилат и др.). Напротив, оно имеет универсальный характер и распространяется практически на все известные мономеры.

2. Действие $M^nY_nL_m$ проявляется при значительно более низких температурах (333–363 К),^{212, 213} чем действие агентов типа ТЕМПО (393–428 К). Стоит отметить, что такое снижение температуры важно не только в технологическом плане (снижение энергозатрат), но и в плане уменьшения риска протекания побочных реакций.

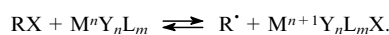
3. Агенты типа $M^nY_nL_m$ позволяют получать полимеры со значительно более узким ММР, в том числе и практически монодисперсные ($M_w/M_n = 1.04–1.05$), в то время как при использовании агентов типа ТЕМПО $M_w/M_n \geq 1.15$, а нередко даже превышает 1.20.

Дополнительное преимущество $M^nY_nL_m$ (особенно важное в технологическом плане) состоит в легкости проведения живой радикальной полимеризации в экологически благоприятной водной среде. Уже появились первые сообщения^{214, 215} о проведении полимеризации такого рода в эмульсиях и водных дисперсиях.

В зарубежной литературе живая радикальная полимеризация, контролируемая агентами типа $M^nY_nL_m$, получила название радикальной полимеризации с переносом атомов (в дальнейшем мы будем использовать английское сокращение ATRP).

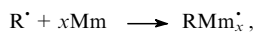
1. Принцип действия

Принцип действия соединений типа $M^nY_nL_m$ как агентов живой радикальной полимеризации основан на известной в органической химии реакции Хараша.²¹⁶ Найдено, что галогениды переходных металлов в низшей степени окисления n способны к взаимодействию с алкилгалогенидами RX с образованием алкильных радикалов R^{\cdot} . При этом происходит окисление атома переходного металла. Особенностью данной реакции является ее обратимость.



Очевидно, что протекание такой реакции в среде мономера (обозначим его Mm) приводит к иницированию поли-

меризации по схеме: $R^{\bullet} + Mm \rightarrow (R^1)^{\bullet}$, где $(R^1)^{\bullet}$ — первичная растущая полимерная цепь, и далее к пофрагментному росту первичной цепи по реакции



где x — число молекул мономера, успевающих присоединиться к R^{\bullet} за промежуток времени от момента возникновения активного центра полимеризации (при взаимодействии алкилгалогенида с $M^nY_nL_m$) до момента дезактивации этого центра в результате обратной реакции с $XM^{n+1}Y_nL_m$. Поскольку подобная дезактивация носит временный характер из-за периодически повторяющейся активации, то полимеризация алкилгалогенидов в присутствии $M^nY_nL_m$, по сути, протекает в режиме живых цепей.

На самом деле цикл активация \rightleftharpoons дезактивация протекает несколько сложнее, чем в приведенной выше упрощенной схеме. Обратная реакция включает промежуточную стадию — присоединение свободного радикала R^{\bullet} к $M^{n+1}Y_nL_mX$ с образованием интермедиата $R-M^{n+1}Y_nL_mX$. Через этот интермедиат и происходит ступенчатое нарастание полимерной цепи. Рост цепи осуществляется не путем внедрения мономера по связи $R-M^{n+1}$, а путем его присоединения к радикалу R^{\bullet} , образуемому при обратимом распаде указанного интермедиата. Дезактивация этого интермедиата осуществляется при распаде его на алкилгалогенид RX и исходный комплекс $M^nY_nL_m$.

Для реализации процесса живой радикальной полимеризации необходимо «запустить» цикл активация \rightleftharpoons дезактивация либо справа налево, либо в обратном направлении. При использовании в качестве исходных агентов алкилгалогенидов и $M^nY_nL_m$ реакция идет в прямом направлении с образованием активного интермедиата $R-M^{n+1}Y_nL_mX$, который далее распадается, давая растущий радикал R^{\bullet} и комплекс $M^{n+1}Y_nL_mX$. Если же использовать галогенид металла в высшей степени окисления $M^{(n+1)+}$, то активный интермедиат нужно получать путем реакции комплекса $M^{n+1}Y_nL_mX$ с радикалами, образующимися при распаде инициатора, например азобисизобутиронитрила. И в том и в другом случае в присутствии мономера протекает живая радикальная полимеризация. В большинстве случаев инициирование осуществляют с применением алкилгалогенидов RX и комплексов $M^nY_nL_m$,^{4, 212–214, 217–257} но в работах^{224, 227, 237, 258} полимеризацию инициировали азобисизобутиронитрилом в присутствии комплексов $M^{n+1}Y_nL_mX$.

Необходимо отметить, что при описании процесса живой радикальной полимеризации часто используют понятия «живой» радикальной цепи и «спящей» цепи. В случае проведения полимеризации в присутствии стабильных нитрокислых радикалов (ТЕМРО) под живой радикальной цепью понимают радикал R^{\bullet} , находящийся в стадии роста, а под спящей радикальной цепью понимают аддукт — алкоксимин (ТЕМРО- R). В полимеризационном процессе, протекающем в присутствии ГПМ, под живой радикальной цепью также понимают радикал R^{\bullet} , находящийся в стадии роста, а под спящей цепью — алкилгалогенид RX в присутствии $M^nY_nL_m$, где RX либо исходный алкилгалогенид, либо полимерный продукт с концевым атомом галогена. При этом можно пренебречь цепями, иммобилизованными в интермедиате $R-M^{n+1}Y_nL_mX$ вследствие чрезвычайно низкой концентрации последнего по сравнению с RX .

Таким образом, живая радикальная полимеризация в обоих случаях развивается в условиях динамического равновесия между живыми и спящими радикальными цепями.

Однако термин живая цепь в радикальной полимеризации используется и в ином смысле, аналогично тому, как это принято, например, в анионной полимеризации: живыми считают все цепи, не потерявшие способности к росту, т.е. все цепи RX , имеющие на конце фрагмент X , способный в данных условиях к гомолитическому отщеплению с регенерацией активного свободного радикала R^{\bullet} (растущая поли-

мерная цепь). В этом случае полагают, что живые цепи могут находиться в двух состояниях: в состоянии «сна» (RX) и в активном состоянии R^{\bullet} .

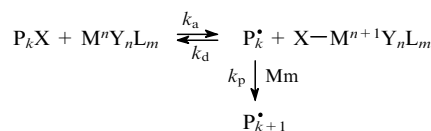
Существенное различие между агентами живой радикальной полимеризации на базе ТЕМРО и ГПМ состоит в том, что последние являются каталитическими системами и в отличие от ТЕМРО не входят в состав полимерных цепей по окончании полимеризации. Они могут быть отделены от полимера и повторно использованы. Однако недостатком использования ГПМ является их способность инициировать окислительно-восстановительные процессы деструкции полимеров.

Определенность в терминологии требуется, например, при расчетах средней длины полимерных цепей из данных по глубине полимеризации $\Gamma = \Delta[Mm]/[Mm]_0$ ($\Delta[Mm]$ и $[Mm]_0$ — концентрация полимеризовавшегося мономера и его исходная концентрация). Длина цепи ν в этом случае определяется соотношением $\nu = \Gamma[Mm]_0/[C]$, где $[C]$ — концентрация цепей. По смыслу расчета величина $[C]$ включает все полимерные цепи в данной полимеризационной системе, которые росли в течение промежутка времени Δt , необходимого для достижения данного значения Γ , т.е. усредненная (по Δt) величина $[RX]$ плюс усредненная величина $[R^{\bullet}]$. С учетом пренебрежимой малости $[R^{\bullet}]$ по сравнению с $[RX]$ в том случае, когда квадратичной гибелью цепей за время Δt можно пренебречь, допустимо полагать, что $[C] \simeq [RX]_0 \simeq \text{const}$. По смыслу этого соотношения живыми считаются все цепи, имеющие концевой фрагмент X . Практически во всех публикациях при расчетах ν именно так и полагают.

2. Живая радикальная полимеризация, контролируемая галогенидами переходных металлов

Простейшей схемой живой радикальной полимеризации, контролируемой ГПМ, является схема 6.^{259, 260}

Схема 6



Здесь P_k^{\bullet} — растущая полимерная цепь, X — галоген, k_a , k_d , k_p — соответственно константы скорости активации, дезактивации и роста цепей.

Теоретический анализ^{88, 261} схемы 6 приводит (при временах t в интервале от 10^{-3} с до 10^2 ч) к ряду аналитических выражений, описывающих кинетику полимеризации, кинетику понижения мгновенной концентрации растущих цепей и кинетику увеличения мгновенной концентрации акцептора растущих цепей — комплекса металла в высшей степени окисления, $X-M^{n+1}Y_nL_m$, — в ходе полимеризационного превращения. Соответствующие формулы имеют вид:

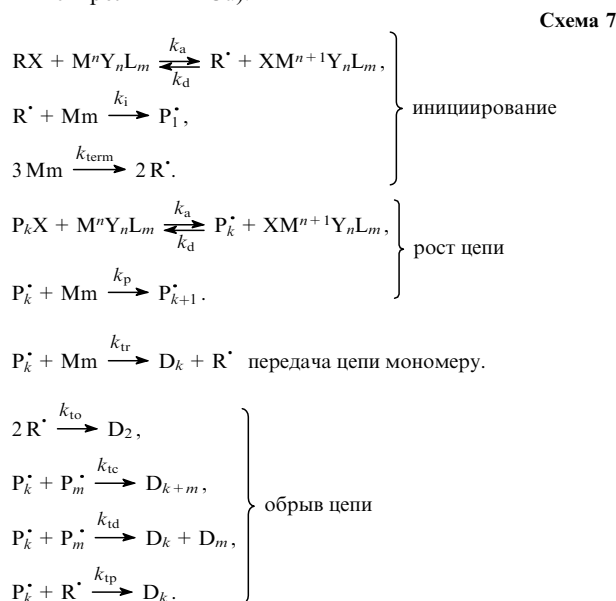
$$\ln \frac{[Mm]_0}{[Mm]} = \frac{3}{2} k_p ([RX]_0 [M^n]_0)^{1/3} \left(\frac{k_a t^2}{3 k_d 2 k_t} \right)^{1/3}, \quad (27)$$

$$[P_k^{\bullet}] = ([RX]_0 [M^n]_0)^{1/3} \left(\frac{k_a}{3 k_d 2 k_t} \right)^{1/3}, \quad (28)$$

$$[M^{n+1}] = ([RX]_0 [M^n]_0)^{2/3} \left(\frac{3 k_a 2 k_t}{k_d} \right)^{1/3}. \quad (29)$$

Сравнение результатов, полученных в результате решения системы дифференциальных уравнений (27)–(29), описывающих схему 6, с экспериментальными данными²⁵⁸ обнаружило существенное расхождение, притом не только на количественном, но и на качественном уровне (форма кинетических кривых).

Для выявления причин такого резкого расхождения теории с экспериментом методом компьютерного моделирования с использованием пакета программ PREDICI²⁶² и результатов предыдущих исследований^{106, 262–266} была проанализирована²⁵⁹ более детальная схема 7 (для случая Mm — стирол и M = Cu).



Ниже приведены значения констант скоростей k , использованные при компьютерном моделировании полимеризации стирола при 383 К при $[\text{Mm}]_0^*$, $[\text{RX}]_0^*$, $[\text{M}^n]_0^*$, $[\text{M}^{n+1}]_0^*$, равных 8.7, 0.087, 0.087 и 0 моль · л⁻¹ соответственно:

k , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	Значение	Ссылки
k_i	$1.6 \cdot 10^4$	267, 268
k_p	$1.6 \cdot 10^3$	102
$2k_{\text{tc}}(0)$	10^9	267
$2k_{\text{td}}(0)^*$	10^8	267
$2k_{\text{to}}$	10^9	267
k_{tr}	0.22	269
k_d^*	$1.1 \cdot 10^7$	270
k_a	0.45	270
k_{tp}	10^9	267, 271
k_{term}^*	$4.8 \cdot 10^{-11}$	112

(звездочкой отмечены параметры, варьировавшиеся в ходе моделирования).

Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными²⁵⁸ обнаружило такое же резкое расхождение, как и в случае сопоставления аналитических решений уравнений (27)–(29). Варьирование исходных значений k в широких пределах при сохранении их постоянства в ходе полимеризационного превращения не приводит к улучшению ситуации. Согласовать расчетные данные с экспериментальными удастся лишь при условии, что численные значения некоторых констант скоростей изменяются по ходу процесса, т.е. являются функцией глубины превращения Γ (степени полимеризации).

Наиболее распространенным фактором, приводящим к возникновению зависимости $k = f(\Gamma)$ при полимеризации, является увеличение вязкости реакционной смеси в ходе полимеризационного превращения. Это затрудняет сближение молекул реагентов А и В в бимолекулярной реакции А + В в такой мере, что реакция становится диффузионно-контролируемой.^{267, 268, 272–290} Иными словами, скорость бимолекулярной реакции А + В по достижении определенного порога вязкости реакционной среды (из-за накопления полимера) лимитируется уже не реакционной способностью А и В, а их диффузионными характеристиками. Количественным крите-

рием перехода бимолекулярной реакции в диффузионную область является условие $k > k_D$ (k_D — константа скорости парных столкновений молекул А и В). Оценка величин k_D по Смолуховскому^{272, 277–283, 291}

$$k_D = 4\pi R(D_A + D_B)$$

(R — расстояние между центрами тяжести молекул при встрече, D_A и D_B — коэффициенты диффузии молекул А и В в реакционной среде) показывает, что при $\Gamma \approx 0$ для низкомолекулярных веществ ($D \approx 10^{-5}$ см² · с⁻¹) величина k_D равна $\sim 4 \cdot 10^9$ л · моль⁻¹ · с⁻¹, т.е. ни один из элементарных актов не лимитирован диффузией (все значения $k \ll 4 \cdot 10^9$). Для разбавленных растворов макромолекул ($0 < \Gamma < 10\%$) величина D примерно на два порядка меньше ($D \approx 10^{-7}$ см² · с⁻¹), чем для низкомолекулярных веществ. При этом пороговая величина k_D понижается до значения $\sim 4 \cdot 10^7$ л · моль⁻¹ · с⁻¹, соизмеримого с константой скорости квадратичного обрыва цепей. При $\Gamma > 10\%$ растворы становятся настолько вязкими, что коэффициенты диффузии не превышают значения 10^{-9} см² · с⁻¹, при этом $k_D \leq 4 \cdot 10^5$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ даже для низкомолекулярных веществ. Таким образом, при $\Gamma > 10\%$ в диффузионную область переходят не только реакции квадратичного обрыва растущих цепей, но и бимолекулярные элементарные реакции с участием малых молекул при условии, что для них константы скорости $k \geq 4 \cdot 10^5$ л · моль⁻¹ · с⁻¹.

В расчетной работе²⁵⁹ было высказано предположение о наличии зависимости $k = f(\Gamma)$ для больших констант скоростей квадратичного обрыва цепи, обусловленной диффузионным контролем соответствующих элементарных реакций. Вид этой зависимости, согласно работам^{292, 293}, описывается выражением

$$k_\Gamma = k_0 \left(\frac{\Gamma [\text{Mm}]_0}{[\text{RX}]_0} \right)^{-(0.65+0.02 \frac{\Gamma [\text{Mm}]_0}{[\text{RX}]_0})},$$

где k_Γ — текущее значение k при данной глубине полимеризации Γ , выраженной в долях величины $[\text{Mm}]/[\text{Mm}]_0$ ($\Gamma = \Delta[\text{Mm}]/[\text{Mm}]_0$), k_0 — значение k при $\Gamma = 0$. Таким путем удалось согласовать результаты расчета с экспериментальными данными.

Заметим, что учет диффузионно-контролируемого характера реакций квадратичного обрыва цепей представляется совершенно естественным, если принять во внимание данные по диффузионной кинетике, накопленные к настоящему времени.^{267, 268, 271–290, 292–294} Скорее непонятно, почему игнорирование этого фактора при описании механизма живой радикальной полимеризации в присутствии алкоксиаминов (см. раздел V.5) не приводит к расхождению результатов расчета с экспериментальными данными.

Очевидно, что нет принципиальных различий в механизме действия алкоксиаминов и ГПМ (ср. схемы 7 и 5): в обоих случаях образуются псевдоживые цепи — растущие свободные радикалы, способные в периодически повторяющиеся интервалы «оживления» реагировать как с мономером, так и друг с другом (в отличие от истинно живых цепей, не взаимодействующих друг с другом ни при каких условиях).

По-видимому, главное отличие ГПМ (как агентов живой полимеризации) от алкоксиаминов носит чисто количественный характер. Оно состоит в том, что в случае ГПМ константы скорости регенерации акцептированных (спящих) цепей на два порядка отличаются от соответствующих констант для алкоксиаминов (алкоксиамины распадаются медленнее). Поэтому частота повторения цикла акцептирование \rightleftharpoons регенерация, ответственного за возникновение режима живой радикальной полимеризации, значительно повышается в присутствии ГПМ (см. схему 7). Это приводит к понижению чувствительности процесса полимеризации к дополнительному инициированию (например, к

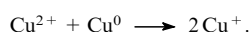
термоиницированию в случае стирола) и снижению полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1$). Возможно, с возрастанием частоты повторения цикла связан также рост чувствительности полимеризационного процесса к зависимости констант скоростей квадратичного обрыва цепей от глубины превращения, что и ведет к необходимости учета диффузионного контроля этих скоростей.

В ходе детального исследования механизма реакции ATRP в первую очередь было показано, что реакция в целом протекает по радикальному механизму. Обнаружено, что введение сильных ингибиторов типа гальвиноксидов полностью подавляет полимеризацию, а введение ядов анионной и катионной полимеризации (спиртов и воды) на нее совершенно не влияет.^{213, 295} Это несомненно подтверждает протекание ATRP-процесса по радикальному механизму.

Может возникнуть также вопрос: не происходит ли в этом случае рост полимерной цепи путем внедрения молекулы мономера по связи $R-M^{n+1}Y_nL_mX$ (обычный процесс — гомолитическое расщепление связи $R-M^{n+1}$ и дальнейшая реакция образовавшегося свободного радикала с мономером). Очевидно, что непосредственно экспериментальным путем ответить на этот вопрос невозможно; однако большинство авторов полагает, что рост цепи скорее всего происходит по обычному пути, а не путем внедрения мономера.^{213, 231, 296}

Отметим еще, что в соответствии со схемой 7 реакция дезактивации должна приводить к получению полимера с концевыми атомами галогенов. Эти атомы на концах полимерных молекул были зафиксированы.^{295, 297} Кроме того, полимеризацию свежей порции мономера удается инициировать путем введения полимеров с концевыми атомами Cl или Br (конечно, в присутствии каталитических количеств $M^nY_nL_m$).²⁹⁵

Одной из интересных работ в плане выяснения механизма ATRP является работа²⁹⁸ группы Матишевского, в которой описана каталитическая система на основе $CuBrL_m$. В эту систему дополнительно вводилась мелкодисперсная медь, благодаря чему образующийся в ходе реакции $CuBr_2$ превращался в активный $CuBr$, быстро реагирующий с RX (RBr).



Вследствие этой окислительно-восстановительной реакции скорость инициирования резко возрастала. В итоге скорость полимеризации возрастала более чем в 10 раз, а время полной конверсии составляло 55 мин. Исследования методом ЭПР подтвердили протекание окислительно-восстановительной реакции между Cu^{2+} и Cu^0 . Такого рода подходы к активации процессов живой радикальной полимеризации, несомненно, имеют и важное технологическое значение.

3. Каталитические системы на основе галогенидов переходных металлов и полимерные продукты, образующиеся при их применении

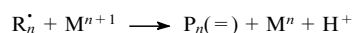
Основная часть исследований по живой полимеризации с применением ГПМ посвящена подбору наиболее эффективных каталитических систем с использованием полуколичественных методов оценки их действия. В ходе исследований было найдено, что наиболее эффективными являются системы на основе бромида меди.^{212, 219, 231} Именно эти системы позволили получить полимеры с $M_w/M_n = 1.04-1.05$ и молекулярной массой $M_n = (50-100) \cdot 10^3$. Это инициировало интенсивный поиск новых каталитических систем без сопутствующего детального кинетического изучения. Однако системы на основе других переходных металлов оказались менее эффективными как в отношении показателя полидисперсности полимеров M_w/M_n , так и в отношении M_n . На сегодняшний день исследованы каталитические системы,

содержащие хлориды и бромиды $Cu(I)$ и $Cu(II)$,^{4, 212-214, 217-249, 299, 300} $Fe(II)$,^{250, 301-303} $Ni(II)$,³⁰⁴⁻³¹⁰ $Ru(II)$,^{215, 295, 296, 311-320} $Rh(II)$,^{221, 321} ацетаты $Pd(II)$ ³²² и $Cr(II)$ ³²³ и ReO_2 (см.³²⁴) (табл. 3). Показатели полидисперсности M_w/M_n для всех солей, за исключением $CuBr$ и $CuCl$, находятся в пределах 1.1–1.3.

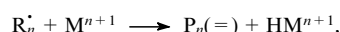
Синтез полимеров со значениями $M_w/M_n = 1.04-1.05$ убедительно показал незначительность квадратичного обрыва цепей в формировании ММР полимера. Была принята полуколичественная схема анализа экспериментальных данных, основанная на определении зависимостей $\ln([M]_0/[M]_t) - t$ ($[M]_0$ и $[M]_t$ — начальная и текущая концентрации мономера). Линейный характер обеих зависимостей расценивался как положительный результат тестирования.

Таким путем было протестировано большое количество каталитических систем. Например, в катализаторах на основе $CuBr$ заменяли одни органические лиганды (L) на другие и при линейности обеих упомянутых выше зависимостей отслеживали влияние природы лигандов на величину параметра M_w/M_n , после чего отбирали лиганды, соответствовавшие наименьшим значениям M_w/M_n . При выборе лигандов^{212, 213, 231} учитывали также их влияние на растворимость ГПМ в мономерах (растворителях), а затем из числа подходящих отбирали лиганды, обладающие наилучшей стабилизирующей способностью по отношению к ионам металлов в высшей степени окисления. Это позволило создать наибольшую концентрацию активного интермедиата $R-M^{n+1}Y_nL_mX$. Как следует из табл. 3, наилучшими лигандами оказались бипиридины и полиамины, а наихудшим — трифенилфосфин. Это связано, вероятно, с тем, что трифенилфосфин сам может участвовать в окислительно-восстановительном цикле.

По-видимому, лиганды могут подавлять и ряд возможных побочных процессов. Такими процессами предположительно являются реакция окислительного обрыва цепи (для простоты записи лиганды у ГПМ опущены):



и (или) реакция гидридного переноса:



где $P_n(=)$ — полимер с двойной связью на конце цепи. Подобные радикальные реакции известны для солей переходных металлов и ряда их комплексов.³²⁵ Обе реакции ведут к гибели цепей и, следовательно, к уширению ММР и росту M_w/M_n . (В рассмотренной в предыдущем разделе схеме 7 эти реакции не учтены, поскольку схема относится к случаю $M = Cu$, когда пренебрежение указанными побочными процессами вполне правомерно.)

Сходным образом изучали галогеналкилы (RX) и проводили их отбор. При этом сравнивали и сопоставляли результаты, полученные при проведении полимеризации в массе и в растворителях. Исследовалось отношение M_w/M_n в зависимости от конверсии.

Практически все представленные в табл. 3 катализаторы приводят к лучшим значениям M_n и M_w/M_n , чем ТЕМРО. К тому же эти каталитические системы позволяют полимеризовать практически любые виниловые мономеры и при более низких температурах.

Помимо каталитических систем изучали также активаторы. Применительно к процессу живой полимеризации наиболее эффективными оказались арил- и сульфониалгалогениды, менее эффективны алкилгалогениды. В последнем случае активатором является компонент бинарной системы, «работающий в паре» с катализатором — $M^nY_nL_m$ или $M^{n+1}Y_nL_mX$. В случае $M^nY_nL_m$ роль активатора играет алкилгалогенид RX (исходная пара $RX + M^n$), а в случае $M^{n+1}Y_nL_mX$ — источник свободных радикалов, например азодинитрил и др. (исходная пара $R^* + M^{n+1}$).

Таблица 3. Каталитические системы для процесса ATRP на основе соединений переходных металлов.

Соединение металла и его концентрация, моль · л ⁻¹	Лиганды (L) и их концентрация, моль · л ⁻¹	Активатор (A) и его концентрация, моль · л ⁻¹	T, K	t, ч	Основные характеристики полимера				Ссылки
					тип мономера (Mm) ^a	конверсия, %	M _n	M _w /M _n	
CuBr 3 · 10 ⁻²	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин 6 · 10 ⁻²	Дифенилэтилбромид 6 · 10 ⁻²	383	5	МА	95	17 000	1.05	219
					Ст	95	50 000	1.05	
CuBr 5.53 · 10 ⁻²	2,2'-Бипиридин 5.53 · 10 ⁻²	2-Бромпропионитрил 5.53 · 10 ⁻²	317	23	АН (раствор в этиленкарбонате (5.25 моль · л ⁻¹))	38.3	10 000	1.04 – 1.06	240
CuBr ₂ 4.5 · 10 ⁻²	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин 9 · 10 ⁻²	Азобисизобутиронитрил 4.5 · 10 ⁻²	383	16	Ст	90	50 000	1.15	224
			383	10	МА	90	9 000	1.1 – 1.15	
			383	8	ММА		16 000	1.2 – 1.4	
CuCl [Mm]:[CuCl]:[A]:[L] = 200:1:1:3	2,2'-Бипиридин	MeSO ₂ Cl	363	5–6	ММА	89		1.35	225
			403	5–6	Ст	89		1.49	
			493	5–6	БМА	98		1.27	
CuBr 1.05 · 10 ⁻²	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин 2.01 · 10 ⁻²	<i>n</i> -Толуолсульфонил-хлорид	363	5	ММА (раствор в дифениловом эфире)	85	184 000	1.5	236
[CuBr]:[Cu ⁰] = 1:10	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин [A]:[CuBr]:[L] = 1:2:0.4	Метил-2-бромпропионат	363	0.9	Ст	96	50 000	1.1 – 1.3	298
CuCl	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин [Mm]:[A]:[CuCl] = 200:1:2	4,4'-Ди(хлорсульфонил)-бифенил	413	2.5	БА		30 000	1.5	213
CuBr 9 · 10 ⁻²	1,1,4,7,10,10-Гексаметилтриэтилентетрамин 4.7 · 10 ⁻²	1-Фенилэтилбромид 9 · 10 ⁻²	363	8	ММА	90	20 000	1.1	224
			383	8	МА	80	20 000	1.2	
			383	8	Ст	80	20 000	1.15	
FeBr ₂ 10 ⁻²	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин	1-Фенилэтилбромид	353	15	ММА		75 000	1.24	303
			383	12	Ст	64	7 000	1.27	
FeCl ₂ 10 ⁻²	Трифенилфосфин 0.1	CCl ₄ 10 ⁻²	353	60	ММА	90	2 000	1.3 – 1.4	302
RuCl ₂ 10 ⁻² (соактиватор — изопропоксисаломиний)	Трифенилфосфин 0.1	PhCOCHCl ₂	353	81	ММА	97	10 000	1.3	296, 314
[NiCl ₂] = 10 ⁻² (соактиватор — изопропоксисаломиний)	Трифенилфосфин	CCl ₃ Br 2 · 10 ⁻²	353	12	ММА (раствор в бензоле (2 моль · л ⁻¹))	48	5 200	1.21	306
CuBr 0.1	4,4-Ди(5-нонил)-2,2'-бипиридин 2 · 10 ⁻²	Бензилбромид 0.1	363–373	—	ММА	95	10 000	1.2	217
ReO ₂ (соактиватор — изопропоксисаломиний)	Трифенилфосфин	MeCH(Ph)I 6 · 10 ⁻²	373	8	Ст	94	40 000	1.15	324
ReO ₂ [ReO ₂ (PPh ₃) ₃] = 6 · 10 ⁻²	Трифенилфосфин	—	353	25	Ст	98	9 900	1.4	324
			333	25	Ст	93	9 900	1.32	
			303	25	Ст	83	8 500	1.6	
Pd(OAc) ₂ [Pd(OAc) ₂]:[CCl ₄] = 10:1	Трифенилфосфин	CCl ₄	343	24	ММА	74	30 000	1.6	322
CuBr	2,2'-Бипиридин	Метил-2-бромпропионат	363	15	2-Гидроксиэтилакрилат	~100	6 270	1.2	
CuCl 10 ⁻²	<i>N,N',N'',N''',N''''</i> -Пентаметилдиэтилентетрамин 10 ⁻²	1-Фенилэтилбромид 10 ⁻²	313	8	ВП	85	15 500	1.17	230

^a Принятые сокращения: МА — метилакрилат, Ст — стирол, АН — акрилонитрил, ММА — метилметакрилат, БМА — бутилметакрилат, БА — бутилакрилат, ВП — винилпиридин.

Считают,^{212, 213, 231} что окислительно-восстановительная реакция между активатором и катализатором должна быть достаточно быстрой, чтобы обеспечить практически одновременное (синхронное) инициирование всех цепей; это одно

из главных условий получения полимеров с узким ММР и полидисперсностью M_w/M_n , близкой к единице. В соответствии с этим и производится подбор активаторов.

4. Живая радикальная полимеризация в эмульсиях, суспензиях и с применением иммобилизованных катализаторов

Выше отмечалось, что в результате интенсивных исследований живой радикальной полимеризации были найдены довольно простые и дешевые каталитические системы, позволяющие проводить этот процесс за несколько часов с получением высокомолекулярных полимеров, содержащих до 10^5 звеньев, с узким ММР ($M_w/M_n \approx 1.05 - 1.1$).

Очевидно, что полимеризация в массе сопряжена с определенными трудностями, связанными с быстрым отводом тепла из зоны реакции, а также с ростом вязкости в ходе процесса. Кроме того, катализаторы после завершения процесса необходимо удалять из полимера, так как они обычно имеют интенсивную окраску и способны к окислению полимеров в ходе их эксплуатации.

Полимеризация в растворителях также имеет существенные недостатки — пожароопасность, необходимость регенерации и экологические издержки.

Самым лучшим способом проведения полимеризации является, по-видимому, использование суспензий или эмульсий в водных средах, в которых все перечисленные проблемы легко разрешимы.

Однако до 1999 г. такие исследования не проводились, и только в самое последнее время появились работы, посвященные исследованию живой радикальной полимеризации в эмульсионном режиме^{214, 326} и в суспензии.²¹⁵ Полученные результаты обнадеживают, поскольку по эффективности эмульсионный режим полимеризации не уступает полимеризации в массе.

Так, группой Матишевского²¹⁴ установлено, что при полимеризации бутилметакрилата в эмульсионном режиме с использованием CuBr_2L как катализатора удается снизить температуру процесса с 363 до 343 К и уменьшить время его проведения с 20 до 4–5 ч. И хотя конверсия составляла $\sim 90\%$ (как и при полимеризации в массе), однако ММР в этом случае несколько уширилось — от 1.05 до 1.1–1.2.

Конечно, этот новый подход породил ряд проблем с подбором инициаторов и эмульгаторов, буферных растворов и т.д., включая проблемы, связанные с устойчивостью латексных частиц к агрегации и с проникновением катализаторов в мономерную фазу. Тем не менее есть основания полагать, что все эти проблемы будут успешно решены, поскольку механизм действия катализаторов в двухфазной системе не претерпевает каких-либо существенных изменений.

Исследования живой радикальной полимеризации в суспензиях были проведены также группой японских исследователей.²¹⁵ Полимеризацию MMA проводили при 353 К с использованием катализатора $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Применяли суспензии мономера в смеси воды с толуолом, а также в среде спиртов с добавкой CH_2Cl_2 и воды. Были получены неплохие результаты: при $M_n \approx 10^5$, $M_w/M_n = 1.1 - 1.3$. Стабильность суспензии достигалась за счет быстрого перемешивания смесей.

Наконец, Матишевским²¹³ была предпринята попытка иммобилизовать CuBr_2L_2 на силикагеле и в шитых полистиролах. В результате довольно сложных синтезов получены и исследованы иммобилизованные катализаторы. Однако полимеризация стирола с их участием не привела к положительным результатам: значение M_w/M_n колебалось в различных опытах в пределах от 1.5 до 10 (при $M_n = 10^4 - 10^5$). Причины такого уширения ММР, вероятно, связаны как с диффузией из матрицы, на которой закреплен катализатор, так и с увеличением молекулярной массы живых цепей в ходе процесса. Несмотря на такие результаты авторы намерены продолжать эти работы, поскольку иммобилизация резко уменьшает уровень загрязнения продуктов металлосодержащими примесями.

5. Синтез блок-, графт-, звездчатых и гиперразветвленных сополимеров в процессах ATRP

Хорошо известно, что именно с использованием живой катионной и анионной полимеризации впервые удалось получить блоксополимеры, а также звездчатые и другие сополимеры при полимеризации ряда виниловых мономеров (число которых, правда, ограничено). Очевидно, что живая радикальная полимеризация могла бы способствовать расширению набора сополимеров различных типов, и соответственно, расширению спектра их потребительских свойств.

Техника получения блоксополимеров по механизму живых цепей проста. Сначала в реакцию вводят мономер А и проводят его полимеризацию до полной конверсии, а затем добавляют другой мономер В, в результате получают блоксополимер АВ. Чередование блоков может быть при этом любым.

Для синтеза звездчатых сополимеров используют полифункциональные активаторы (алкилгалогениды, сульфониалгалогениды и т.д.), содержащие в молекуле более одного активного атома галогена. При взаимодействии с катализатором (например, с $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BrL}_2$) все атомы галогена такого активатора трансформируются в живые цепи, при этом от одной многофункциональной (по галогену) молекулы растет сразу несколько полимерных цепей, образуя звездобразную структуру. Сообщается о получении звездчатых сополимеров с двумя, тремя, пятью^{213, 311} и даже восемью ветвями (лучами).²¹²

Графтсополимеры получают по реакции передачи цепи на полимер. В этом случае мономер является одновременно и активатором, т.е. имеет в своем составе атомы галогенов. Рост цепей при этом может начинаться практически от любой молекулы мономера. О синтезе таких полимеров сообщается в работах^{223, 327, 328}.

Известно, что и для анионной, и для катионной полимеризации требуется предельная чистота всех реагентов и растворителей и отсутствие влаги. Эти требования практически полностью устраняются в случае живой радикальной полимеризации. В последнее время появилось много работ, в которых сообщается о получении этим методом на основе широкого ассортимента мономеров практически всех видов сополимеров.^{229, 231, 235, 305, 306, 311, 329, 330} Так, были синтезированы диблок- и триблоксополимеры алкилметакрилатов,^{305, 331} стирола и акрилатов,^{213, 312} полисульфонов и стирола²²² и ряда других линейных сополимеров.^{212, 213, 296, 314}

Интересный способ получения блок- и графтсополимеров состоит в сочетании процесса катионной полимеризации с ATRP-процессом.^{233, 246, 249, 332 - 334} При этом на первой стадии путем катионной полимеризации мономера А получают цепи с галогенсодержащими концевыми группами (макромономеры), которые затем вовлекаются в ATRP-процесс в среде мономера В. Таким путем получены разнообразные двухблочные полимеры АВ, где А — полимерные тетрагидрофуран,²⁴⁶ ϵ -капролактон,³³² виниловые эфиры,²³³ норборнен или циклопентадиен,²⁴⁹ а также бициклические олефины 2,2,1-гептен и 2,2,1-гептадиен³³³ (катионная полимеризация), В — поли(мет)акрилаты или полистирол (ATRP-процесс).

VII. Трехмерная радикальная полимеризация в режиме живых цепей

Полифункциональные ненасыщенные олигомеры — соединения, в молекуле которых содержится более одной двойной связи (диметакрилаты гликолей, дивинилбензол, олигоэфиракрилаты,^{335 - 338} олигоэфирмалеинаты³³⁹ и др.), — полимеризуются с образованием пространственно-сетчатых (трехмерных) макромолекулярных структур. Трех-

мерная радикальная полимеризация, в отличие от линейной полимеризации обычных виниловых мономеров, протекает по специфическому, так называемому микрогетерогенному механизму,^{336, 337} и приводит к формированию особого типа топологической и надмолекулярной (морфологической) структуры полимеризата. Топологические особенности заключаются в образовании в сетке полимера большого числа малых циклов,^{144–146} играющих роль дефектов в непрерывной сетчатой структуре, а морфологические особенности состоят в формировании зернистой структуры, межзерновые промежутки в которой являются дефектами надмолекулярного уровня.

Топологические и морфологические дефекты в ходе трехмерной радикальной полимеризации возникают и развиваются вследствие цепного характера полимеризационного процесса:^{336, 337} цепи, зародившиеся при распаде инициатора, быстро (практически мгновенно в масштабе времени полной полимеризации) вырастают до конечной величины и погибают. Реакционная система, состоящая из полимерных цепей (разветвленных, сшитых и агрегированных), термодинамически и кинетически нестабильна в среде исходного олигомера. В ней начинается разделение на микрофазы, усиливается локальным гель-эффектом. Это и приводит в конечном итоге к образованию дефектов, что сказывается на физико-механических характеристиках этого типа полимеров и материалов на их основе.

Поскольку ненасыщенные олигомеры нашли широкое и важное технологическое применение,^{335–339} ведется постоянный поиск путей снижения дефектообразования при их полимеризации. В этом аспекте особая роль отводится живым цепям. Действительно, перевод обычного цепного режима трехмерной полимеризации в живой режим превращает этот процесс в ступенчатый, свойственный таким хорошо зарекомендовавшим себя олигомерам как эпоксины, уретаны и поликонденсационные смолы. Небольшое отличие режима живых цепей от ступенчатого процесса состоит лишь в том, что на каждый акт инициирования растущие полимерные цепи вырастают не на одно, а сразу на несколько звеньев. Таким образом, величина ступеньки в режиме ступенчатой живой радикальной полимеризации превышает единицу (одно звено), что дает основание именовать такой процесс псевдоступенчатым. При этом ликвидируются источники интенсивного дефектообразования, свойственные трехмерной радикальной полимеризации.^{336, 337}

К настоящему времени появилось лишь небольшое число публикаций,^{72, 143, 340–343} посвященных трехмерной радикальной полимеризации в режиме живых цепей.

Так, в работах^{72, 340} изучена живая трехмерная радикальная сополимеризация стирола с 4,4'-дивинилбифенилом при 398 К в присутствии алкоксиаминов, полученного на основе стирола и нитроксила типа ТЕМРО. В этих работах определены константы сополимеризации, включая константу сополимеризации стирола с «подвешенными» двойными связями 4,4'-дивинилбифенила $r_p = k_{11}/k_{1p} = 1.0 \pm 0.1$ (индекс 1 относится к стиrolу, индекс p — к дивиниловому олигомеру). Поскольку $r_1 = k_{11}/k_{12} = 0.38$, сделан вывод, что циклизация на «подвесках», интенсивно протекающая в изученной сополимеризационной системе в случае обычной радикально-цепной полимеризации, практически полностью прекращается при переходе к режиму живой полимеризации. При этом конечный продукт — сшитый (сетчатый) полистирол — практически не имеет топологических дефектов типа малых циклов.

В работе³⁴⁰ свойства полистиролов, сшитых 4,4'-дивинилбифенилом, сопоставлялись для двух типов полимеризации — обычной радикальной (без ТЕМРО) и живой радикальной (в присутствии ТЕМРО). Образцы одинакового состава, полученные в присутствии и в отсутствие ТЕМРО, существенно различались по свойствам. Авторы

работы³⁴⁰ интерпретировали эти различия в рамках микрогетерогенной модели. Образцы, полученные в режиме живой полимеризации были квалифицированы как «гомогенные», в которых распределение узлов сетки в объеме материала близко к статистическому. В то же время образцы, синтезированные без ТЕМРО, квалифицированные как «микрогетерогенные», состояли из густосшитых частиц микрогеля, связанных между собой редкой сеткой. Было также найдено, что «гомогенные» образцы характеризуются заметно большим значением модуля упругости при одинаковой среднеемобильной концентрации узлов сетки и большей величиной набухаемости, т.е. большей средней длиной межузловых цепей сетки (согласно данным расчетов по методу Флори–Реннера), чем «микрогетерогенные».

В работах^{341–343} изучалась живая трехмерная радикальная гомополимеризация и сополимеризация диметакрилата диэтиленгликоля с различными мономерами и олигомерами в присутствии *n*-ксилиленбис(*N,N*-диэтилдитиокарбамата), обратимо диссоциирующего при фотооблучении ($\lambda = 365$ нм). Для полученных таким путем гомо- и сополимеров динамическим механическим методом измеряли температурные и частотные зависимости модулей упругости и тангенсов угла механических потерь и определяли спектры времен релаксации и теплофизические характеристики. Из вида распределения времен релаксации был сделан вывод о возрастании микрогетерогенности в рядах образцов с последовательно увеличивающейся густотой пространственной макромолекулярной сетки.

Однако полученные результаты не позволяют судить о масштабах снижения дефектности образцов, синтезированных в режиме живых цепей. Косвенным подтверждением эффективности применения режима живых цепей служит отсутствие (по данным ЭПР) в образцах густосетчатых метакрилатов высоких концентраций стабилизированных метакрильных радикалов (носителей цепи), присутствующих в больших количествах в образцах, полученных с помощью обычной радикальной полимеризации. Более того, эти радикалы не рекомбинируют при комнатной температуре в течение многих дней и даже месяцев. Причиной такой стабильности является неравномерность распределения узлов сетки в объеме материала и наличие микрообъемов с избыточно густой сеткой, в которых происходит стабилизация (замораживание) радикалов-носителей цепи.^{336, 337, 344}

Наконец в работе¹⁴³ изучена трехмерная радикальная сополимеризация стирола с диметакрилатами в присутствии алкоксиаминов. Авторами были получены доказательства реализации в этом случае режима живых цепей и синтезированы образцы для дальнейшего детального структурного исследования на микрогетерогенность по ранее описанной методике,^{336, 337} а также для измерения физико-механических характеристик. Последующее сравнение данных материалов с аналогичными материалами, полученными путем обычной радикальной полимеризации, позволит, по-видимому, ответить на вопрос об эффективности режима живых цепей при трехмерной полимеризации ненасыщенных олигомеров.

VIII. Другие агенты живой радикальной полимеризации

Рассмотренные выше работы посвящены главным образом двум (на наш взгляд, основным) направлениям в области живой радикальной полимеризации: реализации режима живых цепей путем введения в полимеризационную систему алкоксиаминов (или нитроксильных стабильных радикалов для синтеза алкоксиаминов *in situ*) или путем применения органических галогенидных комплексов переходных металлов с органическими лигандами (или компонентов для их синтеза *in situ*). Такой выбор направлений был сделан на основании двух критериев — интенсивности потока публика-

ций и, что еще более важно, достоверности экспериментальных данных (все приведенные данные неоднократно воспроизводились несколькими конкурирующими исследовательскими группами). Такие данные позволили надежно сформулировать основные кинетические закономерности и механизм изученных полимеризационных процессов. Однако работами в этих двух направлениях далеко не ограничивается список работ в области живой радикальной полимеризации. Ниже мы упомянем другие исследования, не относящиеся к этим двум направлениям.

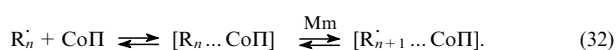
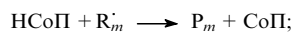
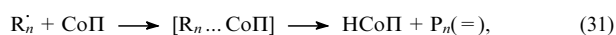
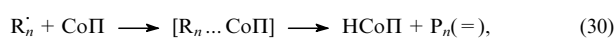
В настоящее время живая радикальная полимеризация исследована для широкого круга соединений, способных образовывать с растущими полимерными цепями обратимые аддукты с лабильными связями, такими как $C-S$,^{345–348} $C-Co$,^{10, 349} $C-Al$ ^{350–352} и $C-X$ ($X = Cl, Br, I$).^{313, 353–356}

Соединения со связями $C-S$ и $C-X$ получили название инициаторов, так как они одновременно осуществляют иницирование (*initiation*) и передачу (*transfer*) цепи, а также ее обрыв (*termination*). Известны термические и фотоинициаторы; их исследования были начаты в 1980-х годах.³⁵⁷

Мы сознательно оставили вне пределов детального рассмотрения живую радикальную полимеризацию в присутствии инициаторов, родоначальником которой, по-видимому, является Отсу (Япония). Это связано с тем, что в 1998 г. Отсу опубликовал исчерпывающий обзор³⁵⁸ на эту тему. В нем рассмотрены все классы инициаторов, наиболее эффективно проявившие себя в качестве агентов живой полимеризации. Рассмотрены моно-, ди-, тетра- и полифункциональные инициаторы, обратимо диссоциирующие под действием света (фотоактивные агенты) или при нагревании, а также мономерные, полимерные или микродисперсные (микрогель) инициаторы, применяемые для синтеза монофункциональных, телелатных или полифункциональных полимеров, блок- и графтсополимеров, разветвленных (древовидных), звездообразных и сшитых полимеров. В качестве термически активных инициаторов фигурируют производные фенилазотрифенилметана и тетрафенилэтана, а в качестве фотоактивных — органические серосодержащие соединения, причем в качестве наиболее эффективных указаны соединения, содержащие N,N -диэтилдитиокарбамоильные группы.³⁵⁹

Использование макроциклических соединений кобальта (МЦСК) оказалось достаточно эффективным в случае живой радикальной полимеризации мономеров акрилового ряда. Таким путем были получены,³⁴⁹ например, практические мономеродисперсные полимеры метилакрилата с $M_n \approx 50\,000$ и $M_w/M_n = 1.1$. Было найдено, что по принципу действия МЦСК существенно отличаются от соединений металлов переменной валентности (см. гл. VI): кобальт не участвует в окислительно-восстановительных реакциях при обратимом образовании и разрушении лабильных аддуктов МЦСК с растущими полимерными цепями.

Детальное изучение МЦСК на основе порфиринов показало, что образующийся при акцептировании порфиринами кобальта активный интермедиат $R-CoP$ может распадаться различным образом в зависимости от типа акцептированного радикала и условий реакции. При этом реализуются три каталитических реакции, которые описаны в монографии¹⁰ и в статьях^{6–9, 11–33}.



Здесь CoP — порфирин кобальта (фталочианин или глиоксим), R_n^\cdot , R_m^\cdot и R_1^\cdot — радикалы со степенями полимеризации соответственно n , m и 1, Mm — мономер, $P_n(=)$ — полимерная молекула с концевой двойной связью, а $[R_n \dots CoP]$, $[R_{n+1} \dots CoP]$ и $[HCoP]$ — соответственно активные интермедиаты со связью $C-Co$ и гидрид порфирина кобальта.

Реакция (30) была названа нами каталитической передачей цепи, реакция (31) — каталитическим ингибированием, а реакция (32) — обратимым ингибированием. Из них реакцию (32) мы наблюдали при полимеризации акрилатов, но этот процесс имел лишь частично живой характер, по-видимому, вследствие одновременного протекания побочных реакций (30) и (31). Позже американским исследователям³⁴⁹ удалось подавить такие побочные реакции путем введения в CoP аксиальных лигандов.

По-видимому, применение порфиринов и аналогичных им лигандов ограничено только полимеризацией акрилатов. По крайней мере, наши исследования показали, что лишь при полимеризации акриловых мономеров возможен эффективный контроль цепи.

При полимеризации ММА и стирола наблюдалась чрезвычайно интенсивная реакция каталитической передачи цепи, позволяющая получать олигомеры вплоть до димера (при концентрациях CoP , равных $\sim 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$). На первый взгляд, введением в CoP аксиальных лигандов можно было перевести эту реакцию в режим обратимого ингибирования. Однако при полимеризации как ММА, так и стирола с использованием CoP с введенными аксиальными лигандами (хиолин, пиридин и др.) мы обнаружили реакцию каталитического ингибирования. По-видимому, природа радикала играет в реакциях с CoP (и его аналогами) ключевую роль и лишь природа полимерного радикала определяет, какая из реакций (30)–(32) фактически будет протекать.

В заключение отметим, что за пределами данного обзора остались работы чисто технологического характера, за исключением немногочисленных ссылок в разделах, относящихся к полимеризационным процессам с применением эмульсий, суспензий и растворов.

Литература

1. М.Шварц. *Анионная полимеризация*. Мир, Москва, 1971. 669 с.
2. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **68**, 6 (1993)
3. B.B.Wayland, G.Poszmik, S.L.Mukerjee, M.Fryd. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7943 (1994)
4. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995)
5. Б.Р.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 583 (1990)
6. А.Г.Оганова, Б.Р.Смирнов, Н.Т.Иоффе, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **268**, 917 (1983)
7. А.Г.Оганова, Б.Р.Смирнов, Н.Т.Иоффе, Н.С.Ениколопан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2036 (1983)
8. А.Г.Оганова, Б.Р.Смирнов, Н.Т.Иоффе, И.П.Ким. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1258 (1984)
9. А.Г.Оганова. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1984
10. *Порфирины. Спектроскопия, электрохимия, применение*. (Под ред. Н.С.Ениколопана). Наука, Москва, 1987
11. А. с. 664434 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 29 (1980)
12. Б.Р.Смирнов, И.М.Бельговский, Г.В.Пономарев, А.П.Марченко, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **254**, 127 (1980)
13. Б.Р.Смирнов, А.П.Марченко, Г.В.Королев, И.М.Бельговский, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 1042 (1981)
14. Б.Р.Смирнов, А.П.Марченко, В.Д.Плотников, А.И.Кузаев, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 1051 (1981)
15. Н.С.Ениколопан, Б.Р.Смирнов, Г.В.Пономарев, И.М.Бельговский. *Каталитическая передача цепи на мономер. Препринт. ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1980. 30 с.*

16. N.S.Enikolopyan, B.R.Smirnov, G.V.Ponomarev, I.M.Belgovskii. *J. Polym. Sci.*, **19**, 879 (1981)
17. М.М.Могилевич, В.Е.Миронычев, И.В.Голиков. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов*. Самаркандский ун-т, Самарканд, 1982. С. 49
18. Л.М.Пушаева, Б.Р.Смирнов. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии и применению порфиринов*. Ереван, 1984. С. 22
19. Б.Р.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 877 (1982)
20. Б.Р.Смирнов, И.С.Морозова, А.П.Марченко, М.А.Маркевич, Л.М.Пушаева, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **253**, 891 (1980)
21. Б.Р.Смирнов, И.С.Морозова, Л.М.Пушаева, А.П.Марченко, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **255**, 609 (1980)
22. И.С.Морозова, В.Г.Майрановский, Б.Р.Смирнов, Л.М.Пушаева, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **258**, 895 (1981)
23. Ю.Е.Шапиро, Н.П.Дозорова, И.В.Голиков, Б.Р.Смирнов. *Координационная химия*, **8**, 509 (1982)
24. Ю.Е.Шапиро, Н.П.Дозорова, Б.Р.Смирнов. В кн. *Физические и математические методы координационной химии*. (Тез. докл. VII Всесоюз. совещ.). Штинца, Кишинев, 1980. С. 12
25. Е.М.Плисс, В.А.Мачтин, Б.Р.Смирнов, М.М.Могилевич, Н.Н.Ржевская, В.Е.Миронычев. *Высокомолекулярные соединения*, **25B**, 260 (1983)
26. Н.С.Ениколопян, Б.Р.Смирнов, К.А.Богданова. В кн. *Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений*. Ивановский хим.-технол. ин-т, Иваново, 1981. С. 12
27. И.В.Голиков, В.Е.Миронычев, В.А.Семянников. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов*. Самаркандский ун-т, Самарканд, 1982. С. 29
28. Н.С.Ениколопян, Б.Р.Смирнов. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов*. Самаркандский ун-т, Самарканд, 1982. С. 29
29. А.В.Буц, А.А.Гриднев, С.Н.Магонов. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов*. Самаркандский ун-т, Самарканд, 1982. С. 26
30. А.А.Гриднев, И.М.Бельговский, Б.Р.Смирнов. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов*. Самаркандский ун-т, Самарканд, 1982. С. 26
31. А.А.Гриднев, И.М.Бельговский, И.В.Голиков, Н.С.Ениколопян. В кн. *Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений*. Ивановский хим.-технол. ин-т, Иваново, 1981. С. 99
32. Б.Р.Смирнов, В.Д.Плотников, Б.В.Озерковский, В.П.Рошупкин, Н.С.Ениколопян. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 2588 (1981)
33. А.Г.Оганова, Б.Р.Смирнов, А.П.Марченко. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов*. Самаркандский ун-т, Самарканд, 1982. С. 54
34. Пат. 4581429 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 221335 (1986)
35. E.Rizzardo. *Chem. Aust.*, **54**, 32 (1987)
36. И.В.Голиков, М.П.Березин, М.М.Могилевич, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **21A**, 1824 (1979)
37. В.М.Лагунов, И.В.Голиков, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1442 (1987)
38. C.P.R.Nair, G.Clouet, J.Brossas. *J. Macromol. Sci., Part A Chem.*, **25**, 1089 (1988)
39. T.Otsu, M.Yoshida. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 133 (1982)
40. T.Otsu, M.Yoshida. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982)
41. P.Lambrinos, M.Tardi, A.Polton, P.Sigwalt. *Eur. Polym. J.*, **26**, 1125 (1990)
42. T.Otsu, K.Yamashita, K.Tsuda. *Macromolecules*, **19**, 287 (1986)
43. T.Otsu, T.Matsunaga, A.Kuriyama, M.Yoshioka. *Eur. Polym. J.*, **25**, 643 (1989)
44. C.P.R.Nair, G.Clouet, P.Chaumont. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 1795 (1989)
45. D.Toru, M.Akikazu, T.Otsu. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 2911 (1994)
46. M.Szwarc. *Nature (London)*, **178**, 1168 (1956)
47. M.Szwarc, M.Levy, R.Milkovich. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956)
48. A.Abkin, C.Medvedev. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 286 (1936)
49. A.Bledzki, K.Braun, K.Titschkau. *Makromol. Chem.*, **184**, 745 (1983)
50. J.R.Ebdon, T.N.Huckerby, B.J.Hunt, S.Rimmer, M.J.Shepherd, M.Teodorescu. *Polymer*, **39**, 4943 (1998)
51. C.J.Hawker. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185 (1994)
52. J.M.Catala, F.Bubel, S.O.Hammouch. *Macromolecules*, **28**, 8441 (1995)
53. R.D.Puts, D.Y.Sogah. *Macromolecules*, **29**, 3323 (1996)
54. C.J.Hawker. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1456 (1995)
55. C.J.Hawker, J.L.Hedrick. *Macromolecules*, **28**, 2993 (1995)
56. M.K.Georges, K.A.Moffat, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **69**, 305 (1993)
57. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993)
58. R.P.N.Veregin, M.K.Georges, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Macromolecules*, **26**, 5316 (1993)
59. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Trends Polym. Sci.*, **2**, 66 (1994)
60. M.K.Georges, R.A.Kee, R.P.N.Veregin, G.K.Hamer, P.M.Kazmaier. *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 301 (1995)
61. K.Matyjaszewski, S.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto. *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 306 (1995)
62. K.Matyjaszewski, S.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto. *Macromol. Symp.*, **98**, 73 (1995)
63. D.Mardare, T.Shigemoto, K.Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35**, 557 (1994)
64. D.Mardare, K.Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35**, 778 (1994)
65. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto, J.-S.Wang. *Macromol. Symp.*, **95**, 217 (1995)
66. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer, M.Saban. *Macromolecules*, **27**, 7228 (1994)
67. P.G.Odell, R.P.N.Veregin, L.M.Michalak, D.Brousmiche, M.K.Georges. *Macromolecules*, **28**, 8453 (1995)
68. W.C.Buzanowski, J.D.Graham, D.B.Pridy, E.Shero. *Polymer*, **33**, 3055 (1992)
69. G.G.Barclay, C.J.Hawker, H.Ito, A.Orellana, P.R.L.Malenfant, R.F.Sinta. *Macromolecules*, **31**, 1024 (1998)
70. E.Yoshida. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2937 (1996)
71. P.M.Kazmaier, K.Daimon, M.K.Georges, G.K.Hamer, R.P.N.Veregin. *Macromolecules*, **30**, 2228 (1997)
72. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997)
73. N.A.Listigovers, M.K.Georges, P.G.Odell, B.Keoshkerian. *Macromolecules*, **29**, 8992 (1996)
74. D.Benoit, S.Grimaldi, J.Finet, P.Tordo, M.Fontanille, Y.Gnanou. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 729 (1997)
75. M.Georges, M.Quinlan, B.Keoshkerian, P.Odell. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37**, 507 (1996)
76. M.Steenbock, M.Klapper, K.Mullen, N.Pinhall, M.Hubrich. *Acta Polym.*, **47**, 276 (1996)
77. J.Bohrisch, U.Wendler, W.Jaeger. *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 975 (1997)
78. H.Baethge, S.Butz, G.Schmidt-Naake. *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 911 (1997)
79. T.Fukuda, T.Terauchi, A.Goto, Y.Tsujii, T.Miyamoto, Y.Shimizu. *Macromolecules*, **29**, 3050 (1996)
80. T.Fukuda, K.Kubo, Y.-D.Ma. *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 875 (1992)
81. C.Marestin, C.Noël, A.Guyot, J.Claverie. *Macromolecules*, **31**, 4041 (1998)
82. S.A.F.Bon, F.A.S.Bergman, G.Chambard, M.Bosveld, P.E.Lengowski, E.H.H.Snellen, P.Span, C.M.Gottgens, N.R.Cameron, B.Klumperman, A.L.German. In *Free Radical Polymerization. (Abstracts of Reports of the 2nd IUPAC Symposium)*. S.-Margherita Ligure, 1996. P. 225
83. M.Yu.Zaremskii, Yu.I.Stoyachenko, V.A.Hrenov, O.A.Kononenko, N.V.Alexeev, E.S.Garina, V.B.Golubev. In *New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation. (Abstracts of Reports of IUPAC Symposium)*. St.-Petersburg, 1997. P.010
84. В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, В.Н.Кондратьев, В.А.Медведев, Е.Л.Франкевич. *Энергии разрыва химических связей*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962
85. T.Fukuda, T.Terauchi, A.Goto, K.Ohno, Y.Tsujii, T.Miyamoto, S.Kobatake, B.Yamada. *Macromolecules*, **29**, 6393 (1996)

86. Г.В.Королев, Г.М.Бакова. *Высокомол. соединения*, **42A**, 632 (2000)
87. Е.Т.Денисов. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. Наука, Москва, 1971
88. H.Fischer. *Macromolecules*, **30**, 5666 (1997)
89. R.P.N.Veregin, P.G.Odell, L.M.Michalak, M.K.Georges. *Macromolecules*, **29**, 2746 (1996)
90. R.P.N.Veregin, P.G.Odell, L.M.Michalak, M.K.Georges. *Macromolecules*, **29**, 3346 (1996)
91. R.P.N.Veregin, P.G.Odell, L.M.Michalak, M.K.Georges. *Macromolecules*, **29**, 4161 (1996)
92. Г.В.Королев, М.П.Березин, Г.М.Бакова, И.С.Кочнева. *Высокомол. соединения*, **42A**, 670 (2000)
93. A.Goto, T.Terauchi, T.Fukuda, T.Miyamoto. *Polym. Prepr. Jpn.*, **45**, 1261 (1996)
94. M.K.Georges, M.Saban, R.P.N.Veregin, G.K.Hamer, P.M.Kazmaier. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35** (2), 737 (1994)
95. R.P.N.Veregin, M.K.Georges, G.K.Hamer, P.M.Kazmaier. *Macromolecules*, **28**, 4391 (1995)
96. R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, P.G.Odell, M.K.Georges. *Chem. Lett.*, 467 (1997)
97. P.J.MacLeod, R.P.N.Veregin, P.G.Odell, M.K.Georges. *Macromolecules*, **30**, 2207 (1997)
98. М.Ю.Заремский, Ю.И.Стояченко, А.В.Плуталова, В.Б.Голубев, М.Б.Лачинов. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 165 (1997)
99. М.Ю.Заремский, Ю.И.Стояченко, А.В.Плуталова, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **41A**, 389 (1999)
100. M.Yu.Zaremskii, Yu.I.Stoyachenko, A.V.Plutalova, E.S.Garina, M.B.Lachinov, V.B.Golubev. In *Abstracts of Reports of the 36th IUPAC Symposium on Macromolecules*. Seoul, 1996. P. 723
101. А.В.Плуталова, М.Ю.Заремский, М.Г.Павлов, Е.С.Гарина, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **41Б**, 552 (1999)
102. M.Buback, R.G.Gilbert, R.A.Hutchinson, B.Klumperman, F.-D.Kuchta, B.G.Manders, K.F.O'Driscoll, G.T.Russell, J.Schweer. *J. Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3267 (1995)
103. C.J.Hawker, G.G.Barclay, A.Orellana, J.Dao, W.Devonport. *Macromolecules*, **29**, 5245 (1996)
104. I.Li, B.A.Howell, K.Matyjaszewski, T.Shigemoto, P.B.Smith, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **28**, 6692 (1995)
105. K.Ohno, Y.Tsujii, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 2503 (1997)
106. D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996)
107. T.Fukuda, T.Terauchi. *Chem. Lett.*, 293 (1996)
108. F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6133 (1953)
109. F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1289 (1968)
110. K.E.Russell, A.V.Tobolsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5052 (1953)
111. G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon. *Polym. Bull.*, **6**, 589 (1982)
112. A.W.Hui, A.E.Hamielec. *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749 (1972)
113. C.H.J.Johnson, G.Moad, D.H.Solomon, T.Spurling, D.J.Vearing. *Aust. J. Chem.*, **39**, 1943 (1986)
114. J.He, H.Zhang, J.Chen, Y.Yang. *Macromolecules*, **30**, 8010 (1997)
115. C.H.J.Johnson, G.Moad, D.H.Solomon, T.H.Spurling, D.J.Vearing. *Aust. J. Chem.*, **43**, 1215 (1990)
116. D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37**, 519 (1996)
117. D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **29**, 5239 (1996)
118. J.-W.Kim, K.-J.Lee, H.H.Lee. *Polymer*, **39**, 2789 (1998)
119. M.Wulkow. *IMPACT Comput. Sci. Eng.*, **4**, 153 (1992)
120. F.A.Bornemann. *IMPACT Comput. Sci. Eng.*, **3**, 93 (1991)
121. M.Wulkow, P.Deufhard. *Mathematik in der Praxis*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1995
122. S.B.Bresler, E.N.Kazbekov, V.N.Formichev, V.N.Shadrin. *Makromol. Chem.*, **157**, 167 (1972)
123. G.C.Eastmond. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 14a*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, New York, 1976
124. B.Yamada, M.Kageoka, T.Otsu. *Macromolecules*, **24**, 5234 (1991)
125. D.T.Gillespie. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2340 (1977)
126. J.Lu, H.Zhang, Y.Yang. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **2**, 747 (1993)
127. J.He, H.Zhang, Y.Yang. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **4**, 811 (1995)
128. D.L.Kurdikar, J.Somvasky, K.Dusek, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **28**, 5910 (1995)
129. A.H.E.Müller, R.Zhang, D.Yan, G.Litvinenko. *Macromolecules*, **28**, 4326 (1995)
130. T.Fukuda, Y.Tsujii, T.Miyamoto. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 723 (1997)
131. Y.Tsujii, T.Fukuda, T.Miyamoto. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 657 (1997)
132. *Landolt-Bornstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Vol. 17*. Springer-Verlag, Berlin, 1989
133. B.Boutevin, D.Bertin. *Eur. Polym. J.*, **35**, 815 (1999)
134. G.G.Barclay, A.Orellana, C.J.Hawker, E.Elce, J.Dao. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **74**, 311 (1996)
135. A.H.E.Müller, G.Litvinenko, D.Yan. *Macromolecules*, **29**, 2346 (1996)
136. WO 9525765 PCT; *Chem. Abstr.*, **124**, 057038 (1995)
137. P.M.Kazmaier, K.A.Moffat, M.K.Georges, R.P.N.Veregin, G.K.Hamer. *Macromolecules*, **28**, 1841 (1995)
138. M.D.Saban, M.K.Georges, R.P.N.Veregin, G.K.Hamer, P.M.Kazmaier. *Macromolecules*, **28**, 7032 (1995)
139. B.Keoshkerian, M.K.Georges, D.Boils-Boissier. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35**, 675 (1994)
140. B.Keoshkerian, M.K.Georges, D.Boils-Boissier. *Macromolecules*, **28**, 6381 (1995)
141. Д.Хэм. *Сополимеризация*. Химия, Москва, 1971
142. C.J.Hawker, E.Elce, J.Dao, W.Volksen, T.P.Russel, G.G.Barclay. *Macromolecules*, **29**, 2686 (1996)
143. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин. *Высокомол. соединения*, **42A**, 773 (2000)
144. C.Aso. *J. Polym. Sci.*, **39**, 475 (1959)
145. O.Okay. *Makromol. Chem.*, **189**, 2201 (1988)
146. M.Gordon, R.-J.Roe. *J. Polym. Sci.*, **21**, 27 (1956)
147. M.Roha, H.-T.Wang, H.J.Harwood, A.Sebenik. *Macromol. Symp.*, **91**, 81 (1995)
148. S.Zhu, W.-J.Wang. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **37**, 961 (1999)
149. M.Lee, T.Morigami, Y.Minoura. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1738 (1978)
150. I.Li, B.A.Howell, D.B.Priddy, P.B.Smith. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37**, 612 (1996)
151. M.R.Leduc, C.J.Hawker, J.Dao, J.M.J.Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11111 (1996)
152. G.Schmidt-Naake, S.Butz. *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 661 (1996)
153. J.Krstina, G.Moad, E.Rizzardo, C.L.Winzor, C.T.Berge, M.Fryd. *Macromolecules*, **28**, 5381 (1995)
154. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, G.K.Hamer, P.M.Kazmaier. *Macromol. Symp.*, **88**, 89 (1994)
155. S.A.Haque. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A31**, 827 (1994)
156. S.R.Turner, R.W.Blevins. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29**, 6 (1988)
157. D.Yan. *Macromolecules*, **31**, 563 (1998)
158. I.Q.Li, B.A.Howell, M.T.Dineen, P.E.Kastl, J.W.Lyons, D.M.Meunier, P.B.Smith, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **30**, 5195 (1997)
159. E.Yoshida, Y.Osagawa. *Macromolecules*, **31**, 1446 (1998)
160. E.Yoshida, S.Tanimoto. *Macromolecules*, **30**, 4018 (1997)
161. T.Kurosaki, K.W.Lee, M.Okawara. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3295 (1972)
162. E.Yoshida, A.Sugita. *Macromolecules*, **29**, 6422 (1996)
163. H.Inoue, J.Ueda, S.Nagai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, 1077 (1988)
164. T.Miyazawa, T.Endo, S.Shiihashi, M.Okawara. *J. Org. Chem.*, **50**, 1332 (1985)
165. M.K.Mishra. *Macromolecules*, **29**, 5228 (1996)
166. J.Ueda, S.Nagai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **24**, 405 (1986)
167. M.K.Georges, J.R.Ward. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2909 (1973)
168. M.Shimada, Y.Uetoshi, Y.Makimura. *Polym. Prepr. Jpn.*, **8**, 1958 (1996)
169. J.Ueda, S.Nagai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **22**, 1611 (1984)

170. B.Amedure, B.Boutevin, P.Gramain. *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 87 (1997)
171. E.Yoshida, T.Terazono. *Polym. J.*, **31**, 621 (1999)
172. B.Y.K.Chong, T.P.T.Le, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 2071 (1999)
173. M.Bouix, J.Gouzi, B.Charleux, J.-P.Vairon, P.Guinot. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 209 (1998)
174. C.Kafetzopoulos, A.Valavanidis, I.Yioti, N.Hadjichristidis. *Polym. Int.*, **47**, 226 (1998)
175. M.W.Weimer, J.M.J.Frechet, I.Gitsov. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 955 (1998)
176. E.Yoshida, A.Sugita. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 2059 (1998)
177. E.Beyou, P.Chaumont, F.Chauvin, C.Devaux, N.Zydowicz. *Macromolecules*, **31**, 6828 (1998)
178. E.Yoshida, Y.Takiguchi. *Polym. J.*, **31**, 428 (1999)
179. E.Yoshida, M.Nakamura. *Polym. J.*, **30**, 915 (1998)
180. U.M.Stehling, E.E.Malmström, R.M.Waymouth, C.J.Hawker. *Macromolecules*, **31**, 4396 (1998)
181. D.Colombani, M.Steenbock, M.Klapper, K.Müllen. *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 243 (1997)
182. J.Lokaj, P.Vlček, J.Křez. *Macromolecules*, **30**, 7644 (1997)
183. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35** (2), 582 (1994)
184. E.Yoshida, T.Ishizone, A.Hirao, S.Nakahama, T.Takata, T.Endo. *Macromolecules*, **27**, 3119 (1994)
185. S.Jousset, S.O.Hammouch, J.-M.Catala. *Macromolecules*, **30**, 6685 (1997)
186. C.J.Hawker, D.Mecerreyes, E.Elce, J.Dao, J.L.Hedrick, I.Barakat, P.Dubois, R.Jérôme, W.Volsken. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 155 (1997)
187. K.Matyjaszewski, T.Shigemoto, J.M.J.Frechet, M.Leduc. *Macromolecules*, **29**, 4167 (1996)
188. D.Bertin, B.Boutevin. *Polym. Bull.*, **37**, 337 (1996)
189. M.Baumert, J.Zimmermann, J.Scherble, R.Mülhaupt, J.Kressler. *Macromolecules*, **32**, 2503 (1999)
190. C.J.Hawker, J.M.J.Frechet, R.B.Grubbs, J.Dao. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763 (1995)
191. R.B.Grubbs, C.J.Hawker, J.Dao, J.M.J.Frechet. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 270 (1997)
192. Y.Wang, S.Chen, J.Huang. *Macromolecules*, **32**, 2480 (1999)
193. S.Butz, H.Baethge, G.Schmidt-Naake. *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 1049 (1997)
194. M.Mariani, M.Lelli, K.Sparnacci, M.Laus. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 1237 (1999)
195. H.Okamura, T.Terauchi, M.Minoda, T.Fukuda, K.Komatsu. *Macromolecules*, **30**, 5279 (1997)
196. S.Yoshikawa, S.Machida, N.Tsubokawa. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 3165 (1998)
197. A.Goto, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 618 (1999)
198. G.Moad, E.Rizzardo. *Macromolecules*, **28**, 8722 (1995)
199. S.O.Hammouch, J.-M.Catala. *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 149 (1996)
200. S.R.Turner, R.W.Blevins. *Macromolecules*, **23**, 1856 (1990)
201. D.Bertin, B.Boutevin, P.Gramain, C.Montginoul, J.-M.Fabre. *Eur. Polym. J.*, **34**, 85 (1998)
202. М.И.Заремский, А.А.Лузин, Е.С.Гарина, В.Б.Голубев, М.Б.Лачинов. *Высокомолекулярные соединения*, **39Б**, 1286 (1997)
203. A.Goto, K.Ohno, T.Fukuda. *Macromolecules*, **31**, 2809 (1998)
204. L.I.Gabaston, R.A.Jackson, S.P.Armes. *Macromolecules*, **31**, 2883 (1998)
205. M.Hölderle, M.Baumert, R.Mülhaupt. *Macromolecules*, **30**, 3420 (1997)
206. L.I.Gabaston, S.P.Armes, A.Jackson. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38** (1), 750 (1997)
207. H.Maldonado-Textle, M.E.De León-Sáenz, J.L.Putaux, L.F.Ramos-De Valle, R.Guerrero-Santos. *Macromolecules*, **31**, 2697 (1998)
208. X.Huang, L.J.Doneski, M.J.Wirth. *CHEMTECH*, **28**, 19 (1998)
209. X.Huang, L.J.Doneski, M.J.Wirth. *Anal. Chem.*, **70**, 4023 (1998)
210. E.Witek, A.Kochanowski, S.Kudla. *Polimery*, **43**, 437 (1998)
211. L.I.Gabaston, S.A.Furlong, R.A.Jackson, S.P.Armes. *Polymer*, **40**, 4505 (1999)
212. S.G.Gaynor, D.Greszt, J.S.Wang, K.Matyjaszewski. In *New Macromolecular Architecture and Functions*. (Eds M.Kamachi, A.Nakamura). Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 1
213. K.Matyjaszewski. *ACS Symp. Ser.*, **685**, 77 (1998)
214. J.Qiu, S.G.Gaynor, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 2872 (1999)
215. T.Nashikawa, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 2204 (1999)
216. D.P.Curran. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 4*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 175
217. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995)
218. S.G.Gaynor, S.Edelman, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **29**, 1079 (1996)
219. T.E.Patten, J.Xia, T.Abernathy, K.Matyjaszewski. *Science*, **272**, 866 (1996)
220. V.Percec, B.Barboiu. *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995)
221. V.Percec, B.Barboiu, A.Neumann, J.C.Ronda, M.Zhao. *Macromolecules*, **29**, 3665 (1996)
222. S.G.Gaynor, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 4241 (1997)
223. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor. *Macromolecules*, **30**, 7042 (1997)
224. J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 7692 (1997)
225. V.Percec, H.-J.Kim, B.Barboiu. *Macromolecules*, **30**, 6702 (1997)
226. J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 2434 (1999)
227. J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 5199 (1999)
228. M.Teodorescu, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 4826 (1999)
229. S.V.Arehart, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 2221 (1999)
230. J.Xia, X.Zhang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 3531 (1999)
231. S.G.Gaynor, K.Matyjaszewski. *ACS Symp. Ser.*, **685**, 396 (1998)
232. E.Malmstrom, C.J.Hawker. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 923 (1998)
233. K.Yamada, M.Miyazaki, K.Ohno, T.Fukuda, M.Minoda. *Macromolecules*, **32**, 290 (1999)
234. A.Kajiwar, K.Matyjaszewski. *Polym. J.*, **31**, 70 (1999)
235. S.Angot, K.S.Murthy, D.Taton, Y.Gnanou. *Macromolecules*, **31**, 7218 (1998)
236. T.Grimaud, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 2216 (1997)
237. V.Percec, H.-J.Kim, B.Barboiu. *Macromolecules*, **30**, 8526 (1997)
238. K.Matyjaszewski, D.A.Shipp, J.-L.Wang, T.Grimaud, T.E.Patten. *Macromolecules*, **31**, 6836 (1998)
239. V.Percec, B.Barboiu, M.-j.Sluis. *Macromolecules*, **31**, 4053 (1998)
240. K.Matyjaszewski, S.M.Jo, H.van der Park, S.G.Gaynor. *Macromolecules*, **30**, 6398 (1997)
241. K.Matyjaszewski, A.Kajiwar. *Macromolecules*, **31**, 548 (1998)
242. D.M.Haddleton, A.M.Haming, D.Kukuji, D.J.Duncalf, A.J.Shooter. *Macromolecules*, **31**, 2016 (1998)
243. J.S.Wang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **28**, 7572 (1995)
244. W.Wang, Z.Dong, P.Hia, D.Yan, Q.Zhang. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 647 (1998)
245. B.E.Woodworth, Z.Metzner, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **31**, 7999 (1998)
246. A.Kajiwar, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **31**, 3489 (1998)
247. S.Coca, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 2808 (1997)
248. S.Coca, K.Matyjaszewski. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 3595 (1997)
249. S.Coca, H.-j.Paik, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 6513 (1997)
250. G.Moineau, Ph.Dubois, R.Jerome, T.Senninger, Ph.Teyssie. *Macromolecules*, **31**, 545 (1998)
251. M.Sawamoto, M.Kamigaito. *CHEMTECH*, **29**, 30 (1999)
252. J.Xia, S.G.Gaynor, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **31**, 5958 (1998)
253. V.Percec, B.Barboiu, H.-J.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 305 (1998)
254. M.van der Sluis, B.Barboiu, N.Pesa, V.Percec. *Macromolecules*, **31**, 9409 (1998)
255. K.Matyjaszewski, J.-L.Wang, T.Grimaud, D.A.Shipp. *Macromolecules*, **31**, 1527 (1998)
256. K.Matyjaszewski, Y.Nakagawa, C.B.Jasieczek. *Macromolecules*, **31**, 1535 (1998)
257. J.Qiu, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 5643 (1997)
258. K.Matyjaszewski, T.E.Patten, J.Xia. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674 (1997)
259. D.A.Shipp, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 2948 (1999)
260. J.-L.Wang, T.Grimaud, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 6507 (1997)

261. T.Kothe, S.Marque, R.Martschke, M.Popov, H.Fischer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1553 (1998)
262. M.Wulkow. *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 393 (1996)
263. M.Buback, M.Busch, R.A.Laemmel. *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 845 (1996)
264. M.Buback, R.A.Laemmel. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 197 (1998)
265. K.-D.Hungenberg, K.Knoll, M.Wulkow. *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 393 (1997)
266. A.H.E.Müller, D.Yan, M.Wulkow. *Macromolecules*, **30**, 7015 (1997)
267. D.Griller. In *Landolt-Bornstein, New Series. Vol. II/13a*. (Ed. H.Fischer). Springer-Verlag, Berlin, 1984. P. 5
268. M.Walbiner, J.Q.Wu, H.Fischer. *Helv. Chim. Acta*, **78**, 910 (1995)
269. K.C.Berger, G.Meyerhoff. In *Polymer Handbook*. (Eds J.Brandup, E.H.Immergut). Wiley, New York, 1989. P. II/67
270. K.Ohno, A.Goto, T.Fukuda, J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **31**, 2699 (1998)
271. H.Fischer, H.Paul. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 200 (1987)
272. P.E.M.Allen, C.R.Patrick. *Makromol. Chem.*, **47**, 154 (1961)
273. S.W.Benson, A.M.North. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 935 (1962)
274. K.F.O'Driscoll. In *Comprehensive Polymer Science. Vol. 3*. (Eds G.C.Eastmond, A.Ledwith, S.Russo, P.Sigwalt). Pergamon Press, London, 1989. P. 161
275. G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon, A.L.J.Beckwith. *Polym. Bull. (Berlin)*, **29**, 647 (1992)
276. J.P.A.Heuts, R.G.Gilbert, L.Radom. *Macromolecules*, **28**, 8771 (1995)
277. G.T.Russell, D.H.Napper, R.G.Gilbert. *Macromolecules*, **21**, 2133 (1988)
278. G.T.Russell, R.G.Gilbert, D.H.Napper. *Macromolecules*, **25**, 2459 (1992)
279. G.T.Russell, R.G.Gilbert, D.H.Napper. *Macromolecules*, **26**, 3538 (1993)
280. G.T.Russell. *Macromol. Theory Simul.*, **3**, 439 (1994)
281. G.T.Russell. *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 497 (1995)
282. J.B.L.de Kock, B.Klumperman, A.M.van Herk, A.L.German. *Macromolecules*, **30**, 6743 (1997)
283. G.Moad, D.A.Shipp, T.A.Smith, D.H.Solomon. *Macromolecules*, **30**, 7627 (1997)
284. T.Yasukawa, T.Takahashi, K.Murakami. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2591 (1972)
285. T.Yasukawa, K.Murakami. *Polymer*, **21**, 1423 (1980)
286. O.F.Olaj, G.Zifferer. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 549 (1982)
287. O.F.Olaj, P.Vana. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 433 (1998)
288. O.F.Olaj, P.Vana. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 533 (1998)
289. E.Karatekin, B.O'Shaughnessy, N.J.Turro. *Macromolecules*, **31**, 4655 (1998)
290. M.Buback. *Makromol. Chem.*, **191**, 1575 (1990)
291. G.Schulz. *Z. Phys. Chem.*, **8**, 284 (1956)
292. M.C.Griffiths, J.Strauch, M.J.Monteiro, R.G.Gilbert. *Macromolecules*, **31**, 7835 (1998)
293. M.C.Piton, R.G.Gilbert, B.E.Chapman, P.W.Kuchel. *Macromolecules*, **26**, 4472 (1993)
294. M.Buback, F.-D.Kuchta. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1455 (1997)
295. T.Nashikawa, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 2244 (1997)
296. M.Sawamoto, M.Kamigaito. In *New Macromolecular Architecture and Function*. (Eds M.Kamachi, A.Nakamura). Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 11
297. V.Coessens, Y.Nakagawa, K.Matyjaszewski. *Polym. Bull.*, **40**, 135 (1998)
298. K.Matyjaszewski, S.Coca, S.G.Gaynor, M.Wei, B.E.Woodworth. *Macromolecules*, **30**, 7348 (1997)
299. D.M.Haddleton, D.Kukulj, D.J.Duncalf, A.M.Heming, A.J.Shooter. *Macromolecules*, **31**, 5201 (1998)
300. K.Jankova, J.H.Trulsen, X.Chen, J.Kops, W.Batsberg. *Polym. Bull.*, **42**, 153 (1999)
301. J.P.Clavierie. *Res. Discl.*, **416**, 1595 (1998)
302. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997)
303. K.Matyjaszewski, M.Wei, J.Xia, N.E.McDermott. *Macromolecules*, **30**, 8161 (1997)
304. G.Moineau, M.Minet, Ph.Dubois, Ph.Teyssie, T.Senninger, R.Jerome. *Macromolecules*, **32**, 27 (1999)
305. A.Heise, J.L.Hendrick, M.Trollsas, R.D.Miller, C.W.Frank. *Macromolecules*, **32**, 231 (1999)
306. H.Uegaki, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 2249 (1997)
307. C.Granel, Ph.Dubois, R.Jerome, Ph.Teyssie. *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996)
308. C.Granel, G.Moineau, Ph.Lecomte, Ph.Dubois, R.Jerome, Ph.Teyssie. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 450 (1997)
309. H.Uegaki, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 3003 (1999)
310. H.Uegaki, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 6756 (1998)
311. J.Ueda, M.Matsuyama, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 557 (1998)
312. M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)
313. T.Ando, M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996)
314. Y.Kotani, M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **29**, 6979 (1996)
315. M.Matsuyama, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 3585 (1996)
316. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Tetrahedron*, **53**, 15445 (1997)
317. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 6708 (1998)
318. D.M.Haddleton, D.J.Duncalf, D.Kukulj, A.P.Radigue. *Macromolecules*, **32**, 4769 (1999)
319. H.Takahashi, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 3820 (1999)
320. J.Ueda, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 6762 (1998)
321. G.Moineau, C.Granel, Ph.Dubois, R.Jerome, Ph.Teyssie. *Macromolecules*, **31**, 542 (1998)
322. Ph.Lecomte, I.Drapier, Ph.Dubois, Ph.Teyssie, R.Jerome. *Macromolecules*, **30**, 7631 (1997)
323. M.Lee, K.Utsumi, Y.Minoura. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1821 (1979)
324. Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 2420 (1999)
325. В кн. *Энциклопедия полимеров. Т. 1. Сов. энциклопедия*, Москва, 1977. С. 837
326. S.G.Gaynor, J.Qiu, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **31**, 5951 (1998)
327. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, A.Kulfan, M.Podwika. *Macromolecules*, **30**, 5192 (1997)
328. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **30**, 7034 (1997)
329. J.Xia, X.Zhang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 4482 (1999)
330. J.-S.Wang, D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73**, 416 (1995)
331. Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 5582 (1998)
332. D.Mecerreyes, B.Atthoff, K.A.Boduch, M.Trollsas, J.L.Hedrick. *Macromolecules*, **32**, 5175 (1999)
333. K.A.Ellzey, B.M.Nowak. *Macromolecules*, **31**, 2391 (1998)
334. S.Coca, C.B.Jasieczek, K.L.Beers, K.Matyjaszewski. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 1417 (1998)
335. А.А.Берлин, Т.Я.Кефели, Г.В.Королев. *Полиэфиракрилаты*. Наука, Москва, 1967. 372 с.
336. А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983. 231 с.
337. Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства*. Химия, Москва, 1995. 276 с.
338. Ю.М.Сивергин, Р.Я.Перникис, С.М.Киреева. *Поликарбонат-(мет)акрилаты*. Зинатне, Рига, 1988
339. Г.В.Бенич. *Ненасыщенные полиэферы*. Химия, Москва, 1968
340. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)

341. A.R.Kannurpatti, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *Polymer*, **39**, 2507 (1998)
342. A.R.Kannurpatti, K.J.Anderson, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **35**, 2297 (1997)
343. A.R.Kannurpatti, S.Lu, G.M.Bunker, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **29**, 7310 (1996)
344. В.М.Лагунов, М.П.Березин, И.В.Голиков, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 2056 (1985)
345. T.Otsu, A.Matsumoto, T.Tazaki. *Polym. Bull.*, **17**, 323 (1987)
346. T.Otsu, T.Tazaki. *Polym. Bull.*, **16**, 277 (1986)
347. K.Endo, K.Murata, T.Otsu. *Macromolecules*, **25**, 5554 (1992)
348. T.Doi, A.Matsumoto, T.Otsu. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 2911 (1994)
349. B.B.Wayland, L.Basickes, S.Mukerjee, M.Wei, M.Fryd. *Macromolecules*, **30**, 8109 (1997)
350. D.Mardare, K.Matyjaszewski, S.Coca. *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 37 (1994)
351. D.Mardare, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **27**, 645 (1994)
352. S.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, M.Teodorescu, K.Matyjaszewski. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A31**, 156 (1994)
353. M.Oka, M.Tatemoto. *Contemp. Top. Polym. Sci.*, **4**, 763 (1984)
354. M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Polym. Prepr. Jpn.*, **43**, 255 (1994)
355. K.Matyjaszewski, S.Gaynor, J.-S.Wang. *Macromolecules*, **28**, 2093, 8051 (1995)
356. J.S.Wang, D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73**, 416 (1995)
357. D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **27**, 638 (1994)
358. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
359. J.D.Manga, M.Tardi, A.Polton, P.Sigwalt. *Polym. Int.*, **45**, 243 (1998)

«LIVING» CHAIN RADICAL POLYMERISATION

G.V.Korolev, A.P.Marchenko

Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)576-4009

Various types of substances used successfully as agents of «living» radical polymerisation, for example, alkoxyamines, the products of addition of chain carriers R^{\bullet} to stable nitroxides, products of the reaction between these radicals and transition metal complexes with different organic ligands, etc. In all cases, the mechanism of action of these agents consists in reversible dissociation $A \rightleftharpoons R^{\bullet} + X^{\bullet}$, where X^{\bullet} is a substance (stable free radical or metal-containing complex), able to compete in accepting the R^{\bullet} radicals ($R^{\bullet} + X^{\bullet} \rightarrow A$) with quadratic chain termination. Particular attention is paid to the studies which allowed formulation of the mechanism of «living» radical polymerisation at a quantitative level as a mathematical model suitable for predicting both the parameters of the polymerisation and the properties of the resulting polymer (molecular mass and polydispersity).

Bibliography — 359 references.

Received 15th December 1999