

Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи

Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского
603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23/5, факс (831)235–6480*

Обобщены данные о влиянии стабильных радикалов, инифертеров, элементоорганических соединений и других активных добавок на реакционную способность макрорадикалов и элементарные стадии (со)полимеризации акриловых и некоторых других мономеров. Проанализированы новые подходы к управлению временем жизни полимерной цепи и стадией ее роста. Рассмотрены проблемы синтеза композиционно-однородных гомо- и сополимеров в условиях радикальной полимеризации.

Библиография — 247 ссылок.

Оглавление

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 486 |
| II. Координационные взаимодействия элементоорганических соединений второй и третьей групп с макрорадикалами и их влияние на рост цепи | 486 |
| III. Закономерности роста полимерной цепи в присутствии стабильных радикалов и инифертеров | 497 |
| IV. Особенности гомо- и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии элементоорганических соединений пятой группы | 504 |
| V. Заключение | 506 |

I. Введение

Полимеризация с участием радикальных частиц была и до настоящего времени остается основным способом синтеза высокомолекулярных соединений. Несомненными достоинствами радикальной полимеризации являются методическая и техническая простота ее осуществления, а также хорошая воспроизводимость результатов; один из главных недостатков, несколько ограничивающий ее практическое применение, — сложность регулирования кинетических закономерностей и композиционной однородности полимерных продуктов, поскольку реакционная способность свободных радикалов, участвующих в полимеризации, почти не зависит от состава среды и других условий.^{1–4}

В этой связи актуальна разработка эффективных методов управления ростом и временем жизни полимерной цепи. Решить поставленную задачу можно, научившись целенаправленно изменять реакционную способность радикалов роста.

Д.Ф.Гришин. Доктор химических наук, профессор, директор НИИ химии ННГУ. Телефон: (831)265–8162, e-mail: grishin@ichem.unn.runnet.ru

Л.Л.Семенычева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (831)265–7451. Область научных интересов авторов: химия свободно-радикальных процессов, в том числе радикальная полимеризация, изучение влияния различных элементоорганических добавок на механизм полимеризации.

Дата поступления 13 ноября 2000 г.

В последние годы для регулирования роста полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации предложено использовать ряд новых подходов, например обратимое ингибиование стабильными радикалами, применение инициаторов-регуляторов нового типа, а также каталитических количеств стабильных радикалов или координационно-ненасыщенных элементоорганических соединений (ЭОС) как активных добавок и др. На основе указанных подходов разработаны эффективные способы синтеза композиционно-однородных полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Анализу таких способов и посвящен данный обзор.

II. Координационные взаимодействия элементоорганических соединений второй и третьей групп с макрорадикалами и их влияние на рост цепи

Поиск путей целенаправленного изменения активности мономеров и радикалов роста непосредственно в процессе полимеризации является одним из наиболее важных направлений в исследованиях методов синтеза полимерных материалов определенной структуры с заданными свойствами.

В 1970–1980-е годы в результате активных исследований в области применения протонных и аprotонных кислот Льюиса (галогенидов элементов второй и третьей группы, а также некоторых переходных металлов) для регулирования реакционной способности виниловых и особенно акриловых мономеров в ряде ведущих научных школ мира родилось новое направление в синтетической химии полимеров — комплексно-радикальная полимеризация.^{5–7}

Было установлено, что кислоты Льюиса как сильные акцепторы электронов могут существенно влиять на распределение электронной плотности по π -связи и функциональной группе мономера и тем самым способны изменять кинетические параметры гомо- и сополимеризации, а также относительные активности мономеров. На основе указанного подхода разработаны оригинальные методы синтеза чередующихся и композиционно-однородных сополимеров, физиологически активных высокомолекулярных соединений, привитых и блоксополимеров, а также ряда перспективных композиционных материалов.

Основной недостаток такого способа модификации полимерных материалов состоит в том, что регулирующая добавка, как правило, вводится в значительном избытке по отношению к инициатору (1–5% к мономеру). Это приводит к загрязнению полимерного продукта. Затраты на его очистку высоки, поэтому данный метод регулирования состава и строения высокомолекулярных соединений в промышленности не перспективен.

Применение ЭОС в качестве инициаторов положило начало новому этапу в развитии синтетической химии полимеров.

Катализаторы Циглера–Натта, предложенные для синтеза гомо- и сополимеров олефинов и диенов, ограниченно применимы для (ко)полимеризации виниловых мономеров, особенно акрилатов, вследствие их высокой реакционной способности по отношению к компонентам указанных металлоорганических катализаторов.⁸

Инициирующие системы на основе алкильных производных непереходных элементов и окислителей, в том числе органических и элементоорганических пероксидов (ЭОП), напротив, не только эффективно инициируют радикальную гомо- и сополимеризацию широкого круга мономеров, но и регулируют состав сополимеров и кинетические параметры процесса, а также заметно изменяют свойства полимеров. На основании анализа кинетических особенностей полимеризации и необычных свойств макромолекул, синтезированных в присутствии элементоорганических инициаторов, сначала было предположено, а потом убедительно доказано, что отмеченные особенности и свойства связаны с координационным взаимодействием ЭОС с растущим радикалом. Такое взаимодействие способствует повышению электроноакцепторных свойств (электрофильности) растущего макрорадикала.^{9–11}

1. Влияние добавок координационно-ненасыщенных элементоорганических соединений на кинетику полимеризации виниловых мономеров, а также молекулярно-массовые характеристики полимеров

Среди элементоорганических инициаторов окислительно-восстановительного типа в первую очередь необходимо выделить композиции на основе алкильных производных бора и алюминия, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными радикальными инициаторами.^{11–20} В частности, алкилы бора и алюминия в сочетании с органическими и элементоорганическими пероксидами позволяют проводить полимеризацию виниловых мономеров с высокой начальной скоростью в широком диапазоне температур[†] — от 0 до 50°C,^{13–15} а также сополимеризацию виниловых мономеров с олефинами и аллиловыми мономерами.^{23–25} Полимеры и сополимеры, полученные в присутствии указанных элементоорганических инициаторов, характеризуются необычными свойствами: устойчивостью к термическим воздействиям, необычными молекулярно-массовыми

характеристиками, сополимеры обладают рядом уникальных физико-механических свойств.^{13–29}

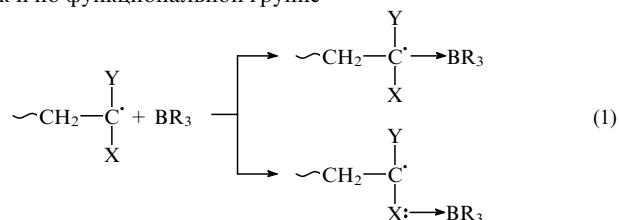
Учитывая тот факт, что скорости роста цепи в процессе синтеза высоки, а также изучив некоторые особенности физико-химических свойств полученных полимеров, авторы работ^{14, 27–29} предположили, что компоненты элементоорганического инициатора участвуют не только в стадии генерирования радикалов, ведущих полимеризацию, но и влияют на рост и обрыв цепи.

Известно, что непредельные соединения, в том числе мономеры, способны к координации с ЭОП.^{30–32} В таких соединениях мономеры выступают в качестве доноров электронной плотности. Комплексообразование, с одной стороны, повышает скорость разложения пероксида, а значит, и увеличивает скорость инициирования, а с другой, — способствует перераспределению электронной плотности на π -связи мономера и тем самым изменяет реакционную способность мономера, в том числе по отношению к радикалам. Аналогичные комплексы виниловых мономеров с кислотами Льюиса (галогенидами металлов) давно известны и подробно изучены.⁵ Методами ИК-спектроскопии^{33–36} и ЯМР³⁷ надежно установлено, что галогениды металлов координированы с карбонильной группой мономера. На примере алюминийорганических соединений оценены константы комплексообразования ЭОС третьей группы с метилметакрилатом (ММА) и акрилонитрилом (АН).³⁸

Если концентрация ЭОС как инициатора составляет 0.01–0.05 мол. %, то более вероятным является образование комплексов ЭОС с радикалами,^{39–41} в том числе полимерными.^{28, 33} Координационное взаимодействие ЭОС–радикал способствует усилению электроноакцепторных свойств растущего макрорадикала и увеличению его реакционной способности по отношению к кратным связям мономеров. Результатом такого взаимодействия является повышение константы скорости роста цепи. Кроме того, вследствие стерических факторов и возросшей электрофильности частицы уменьшается константа скорости обрыва цепи.

В серии работ^{17–19, 40, 41} было показано, что добавки катализитических количеств ЭОС элементов второй и третьей групп в полимеризующуюся смесь при наличии в ней пероксидных и азоинициаторов обусловливают возрастание скорости полимеризации (мет)акриловых, а также некоторых виниловых мономеров, и заметно влияют на свойства образующихся полимеров (табл. 1).

Так, скорость полимеризации АН и БА возрастает почти на два порядка при введении в систему триалкилборана. Причем бороганические соединения, хотя и способны инициировать гомолитический распад гидропероксидов,^{42, 43} но они не оказывают катализитического действия на распад ацильных пероксидов (в частности, пероксида бензоила (ПБ)⁴⁴ и ЦПК),¹⁸ а также азосоединений,⁴⁵ использовавшихся в цитируемых работах в качестве инициаторов. Авторы пришли к выводу, что ускоряющее влияние триалкилборанов на полимеризацию полярных виниловых мономеров может быть связано исключительно с координационным взаимодействием растущего макрорадикала с атомом бора в ЭОС. Такое взаимодействие возможно как непосредственно по реакционному центру (с участием неспаренного электрона), так и по функциональной группе



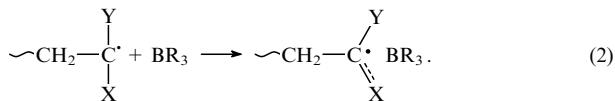
[†] Для винилхлорида (ВХ) — в интервале от –60 до 50°C.^{15, 19, 21, 22}

Таблица 1. Влияние триизобутилбора (ТИБ) на скорость полимеризации (V) виниловых мономеров и молекулярную массу (ММ) полимеров ($T = 313$ К).

| Мономер | Инициатор (0.1 мол. %) | ТИБ, мол. % | $V \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹ | ММ · 10 ⁻³ |
|---------------|---------------------------|----------------|--|-----------------------|
| ВА | ДАК | 0.0 | 0.3 | 737 |
| | | 0.2 | 1.7 | 614 |
| | | 0.3 | 6.0 | 503 |
| БА | ЦПК | 0.0 | 0.3 | 2680 |
| | | 0.2 | 19.9 | 610 |
| | | 0.4 | | 440 |
| | | 0.6 | | 380 |
| | | 0.8 | | 200 |
| АН | ДАК | 0.0 | 21.0 | — |
| | | 0.5 | 159.2 | — |
| | | 1.0 | 295.1 | — |
| | | 1.5 | 237.3 | — |
| ММА | ЦПК | 0.0 | 0.7 | 610 |
| | | 0.2 | 1.1 | 586 |
| | | 0.4 | 1.5 | 560 |
| | | | 1.8 | |
| АА (в ТГФ) | ЦПК | 0.0 | 0.09 | 9.4 |
| | | 0.015 | 0.22 | — |
| | | 0.045 | 0.56 | — |
| | | 0.060 | 1.12 | 7.7 |
| Ст | ЦПК | 0.0 | 3.4 | 1800 |
| | | 0.2 | 3.6 | 1780 |
| | | 0.3 | 3.7 | 1660 |

Примечание. Приняты следующие обозначения: ВА — винилацетат, ДАК — динитрил азобисизомасляной кислоты; БА — бутилакрилат, ЦПК — дициклогексилпероксидкарбонат, АА — акриламид, ТГФ — тетрагидрофуран, Ст — стирол.

(где X — функциональная группа, Y — атом водорода или метильная группа), либо одновременно по обоим центрам с делокализацией неспаренного электрона

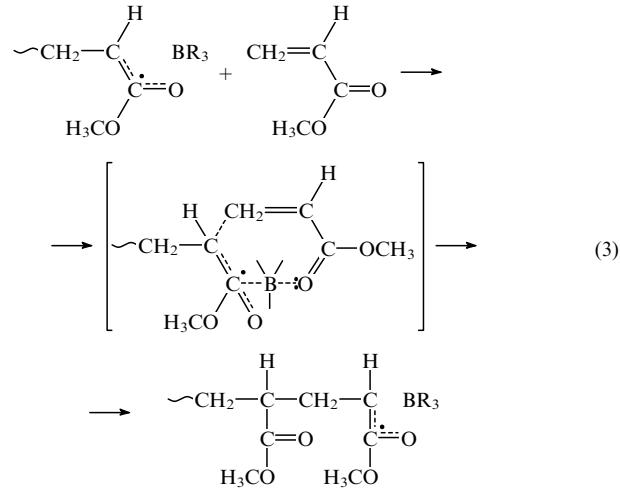


На основе результатов исследования сополимеризации ММА с электронодонорными мономерами с участием бинарных инициаторов триалкилборан-ЭОП авторы работ^{11, 14} высказали предположение о возможном координационном взаимодействии кислоты Льюиса с радикалом полиметилметакрилата (ПММА), которое затем было доказано методом ЭПР^{28, 46} и подтверждено квантово-химическими расчетами.⁴⁷ Кроме того, с помощью квантово-химических расчетов показано,⁴⁸ что в радикалах, содержащих группу C=O в α -положении к реакционному центру, происходит делокализация реакционного центра по трем атомам.

В отличие от галогенидов металлов (кислот Льюиса), металлоорганические добавки при введении их в систему в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора (0.1–0.5 мол. % по отношению к мономеру), значительно влияют на рост полимерной цепи. Этот факт однозначно свидетельствует о том, что повышение скорости полимеризации в присутствии указанных соединений обусловлено комплексообразованием ЭОС именно с макрорадикалом, а не с мономером.

Высказано предположение,⁴⁹ что одна молекула ЭОС может последовательно участвовать в нескольких актах роста цепи, постоянно удерживая растущий макрорадикал в

своей координационной сфере. При этом рост цепи проходит в циклическом реакционном комплексе, включающем растворенный макрорадикал, мономер и комплексообразователь.



Аналогичный механизм с участием восьмичлененного реакционного комплекса был предложен в работе⁵⁰ для объяснения увеличения константы скорости роста цепи при полимеризации ММА в присутствии галогенидов металлов, а также в исследованиях^{51, 52} при изучении сополимеризации акриловой кислоты с ВА в присутствии солей германия. На наш взгляд, приведенный выше реакционный комплекс (см. уравнение (3)), включающий делокализованный макрорадикал аллильного типа, является термодинамически и геометрически более устойчивым.

Установлено,⁵³ что ускоряющий эффект при введении триалкилборана наблюдается для мономеров, содержащих полярный заместитель. В случае же стирола добавки ЭОС мало влияют на скорость полимеризации. Вероятно, это связано с тем, что в макрорадикале Ст нет функциональных групп, способных к координации с триалкилбораном, поэтому последний почти не меняет электрофильтность растворенного макрорадикала. Координация непосредственно по реакционному центру — атому углерода, имеющему неспаренный электрон, — маловероятна. Кроме того, такое взаимодействие может создавать пространственные затруднения на стадии роста цепи. Неслучайно, что скорость полимеризации Ст в случае введения некоторых ЭОС третьей группы становится ниже, чем в отсутствие комплексообразователя.⁴⁹

Особенности электронного и пространственного строения растущего макрорадикала играют определяющую роль на стадии роста цепи в условиях координационно-радикальной полимеризации. С одной стороны, в результате координации молекулы ЭОС с макрорадикалом происходит увеличение электрофильтности последнего и повышается его реакционная способность по отношению к π -связи мономера. Естественно, что в большей степени этот эффект сказывается в случае полимеризации пространственно незатрудненных мономеров, таких как БА, АН и ВА. С другой стороны, в результате координационного взаимодействия радикала с ЭОС увеличиваются размеры реакционного центра и могут возникать дополнительные стерические препятствия на стадии роста цепи. В случае объемных радикалов, например таких полимеров, как ПММА и полистирол (ПС), стерические факторы на стадии роста цепи, естественно, будут играть существенно большую роль, чем в случае макрорадикалов БА и ВА. Вот почему активирующее действие алкилов элементов третьей группы наиболее ярко проявляется при полимеризации сложных эфиров и других функциональных производных акриловой кислоты (амидов, нитрилов). Значи-

тельно меньший эффект наблюдается при полимеризации метакрилатов, например ММА и бутилметакрилата (БМА).

Строение ЭОС также влияет на реакционную способность радикалов роста, а следовательно, и на кинетические параметры полимеризации акриловых мономеров. Так, замена алкильного радикала в молекуле триалкилборана на атом галогена (дибутилборборомид (ДБББ)) приводит к ослаблению координирующей способности бора в результате частичного блокирования его вакантной p -орбитали центрального атома в ЭОС ($p_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжение). Вследствие этого, ДБББ менее активен как регулятор полимеризации акрилатов, чем ТИББ.⁴⁹

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае фенильных производных бора. Установлено, что трифенилбор, а также дибутилфенилбор⁵³ меньше ускоряют полимеризацию акриловых мономеров, чем ТИББ.

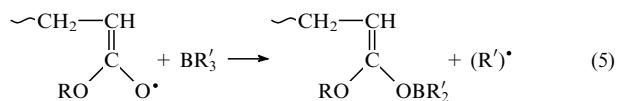
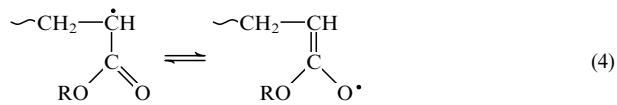
Это может быть связано как со стерическими затруднениями при координации трифенилбора с растущим полимерным радикалом, так и с эффектом сопряжения одной из фенильных групп заместителя с вакантной p -орбиталью атома бора. В результате, как и в случае ДБББ, уменьшается акцептирующая способность центрального атома ЭОС. Рассмотренные результаты не противоречат литературным данным о соотношении реакционных способностей алкильных и фенильных производных бора.⁵⁴

Алкильные производные аналогов бора — алюминия, галлия и индия — также несколько увеличивают скорость полимеризации акриловых мономеров и ВА,⁴⁹ однако, как и в случае ДБББ, их влияние на стадию роста цепи выражено слабее, чем в случае ТИББ. Различное действие бороганических соединений, с одной стороны, и алюминий-, галлий- и индийорганических — с другой, вероятно, связано с разными координационными возможностями центральных атомов в ЭОС и, как следствие, неодинаковым влиянием на реакционную способность макрорадикалов. Аналогично можно объяснить и меньшую, по сравнению с триалкилборанами,⁵³ эффективность алкильных производных цинка и кадмия как регуляторов роста полимерной цепи при полимеризации акриловых мономеров.

Таким образом, алкильные производные бора более активно влияют на рост цепи при радикальной полимеризации виниловых мономеров, чем другие координационно-ненасыщенные ЭОС второй и третьей групп.⁵⁴

Участие ЭОС в элементарных стадиях процесса полимеризации (роста, обрыва и передачи цепи) открывает широкие возможности для регулирования ММ синтезируемых продуктов. Введение в полимеризат алкильных производных бора в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значительно снижает ММ полимеров. Рассчитанные значения констант передачи цепи на ТИББ составляют: $1 \cdot 10^{-2}$ для ММА и $2.2 \cdot 10^{-2}$ для ВА.⁵³ Добавки ТИББ также существенно влияют на ММ полибутилакрилата при полимеризации в растворе этилацетата.⁴⁹ Молекулярная масса полимера уменьшается с увеличением концентрации ЭОС, а при введении 0.8 мол.% триалкилборана снижается более чем на порядок. Рассчитанное значение константы передачи цепи на бороганическое соединение составляет $7.4 \cdot 10^{-2}$, это несколько выше константы передачи цепи на ТИББ при полимеризации ММА и существенно выше константы передачи цепи на ВА ($0.3 \cdot 10^{-4}$).⁵⁵

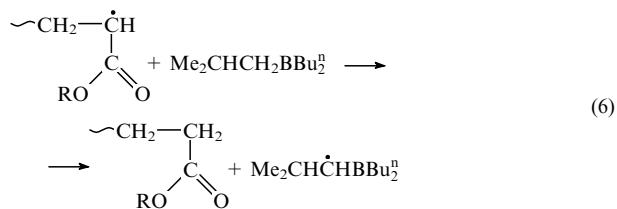
Высокие значения констант передачи цепи на триалкилборан могут быть обусловлены протеканием двух процессов с участием макрорадикала и ЭОС. Один из них — свободнорадикальное замещение алкильного радикала в ЭОС растущим полимерным радикалом



R, R' — алкильная группа (изобутил, этил, *n*-бутил).

С помощью спектроскопии ЭПР и квантово-химических расчетов показано,⁴⁸ для макрорадикалов (мет)акрилатов свойственно состояние, типичное для аллильных радикалов, т.е. делокализация реакционного центра с образованием как углерод- \cdot , так и кислородцентрированных радикалов (уравнение (4)). В то же время константа скорости замещения алкильных радикалов в триалкилборане кислородцентрированными радикалами (уравнение (5)) достаточно велика — $\sim 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁵⁶).

Второй процесс, который также способствует регулированию ММ полимера, — отрыв атома водорода от α -метиленового звена алкильной группы ЭОС растущим макрорадикалом.

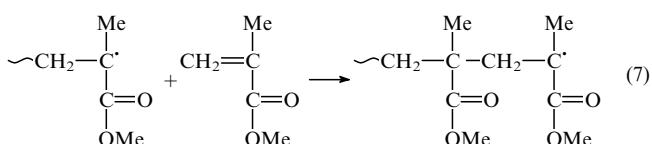


Протекание такой реакции было однозначно доказано методом ЭПР в технике спиновых ловушек при исследовании влияния малых добавок метилакрилата (МА) и других акриловых мономеров на полимеризацию ММА на элементоорганических инициаторах.⁵⁷ Константа скорости подобных реакций в случае триэтилбора $\sim 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁵⁶).

При полимеризации стирола ММ продукта практически не изменяется, что согласуется с результатами кинетических исследований и свидетельствует о том, что ЭОС не взаимодействуют с растущим макрорадикалом ПС.^{49, 53}

С помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) было изучено влияние добавок ЭОС на молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров.⁵⁸ В присутствии ДАК в качестве инициатора кривая ММР унимодальная, однако при добавлении в систему ТИББ она приобретает ярко выраженный бимодальный характер. Вследствие этого полидисперсность образцов несколько увеличивается. Очевидно, в присутствии ТИББ рост полимерной цепи проходит параллельно по двум механизмам — координационно-радикальному и радикальному.

С одной стороны, ЭОС координируется с растущим макрорадикалом, это увеличивает электрофильность последнего, а следовательно, и повышает реакционную способность по отношению к мономеру. Как указывалось выше, рост цепи происходит в циклическом реакционном комплексе (см., например, уравнение (2)). В результате такого взаимодействия изменяются константы роста и обрыва цепи, а также уменьшается ММ полимера. С другой стороны, параллельно в системе происходит рост полимерной цепи в соответствии с классическим радикальным механизмом.



Бимодальный характер кривой ММР наблюдается также и при проведении полимеризации MMA на бинарном инициаторе ТИББ–ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурма (ДПС) — эффективном низкотемпературном инициаторе-регуляторе полимеризации виниловых мономеров.^{13, 15, 19, 22, 32, 44}

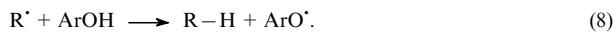
Сделанные выводы косвенно подтверждают исследования ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии различных ЭОС второй и третьей групп.⁵² Введение этих соединений практически не влияет как на общий вид кривой ММР, так и на степень полидисперсности образцов. Выше отмечалось, что ЭОС не взаимодействуют с растущим полистирольным радикалом в силу действия электронных и стерических факторов.^{49, 58} Поэтому при полимеризации Ст рост цепи проходит только по традиционному радикальному механизму без участия комплексообразователя.

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что добавляя ЭОС третьей группы, можно эффективно регулировать молекулярно-массовые характеристики поликарилатов. Такой способ регулирования полимеризации акриловых мономеров открывает возможности для синтеза полимеров с новыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Определенным недостатком предложенного способа является повышение полидисперсности синтезируемых высокомолекулярных соединений в результате параллельной реализации двух механизмов полимеризации в присутствии элементоорганических добавок.

2. Специфическое влияние ингибиторов фенольного типа на гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров в присутствии элементоорганических соединений третьей группы

Гидрохинон, ионол, дифенилолпропан и некоторые другие фенолы являются известными ингибиторами радикальной полимеризации, их традиционно используют как стабилизаторы при хранении виниловых мономеров. Эффективность ингибиции существенно увеличивается в присутствии кислорода, что может быть связано с окислением фенолов в хиноны, которые сильнее замедляют рост цепи.⁵⁹

Согласно наиболее распространенной точке зрения^{59, 60} ингибиующее действие гидрохинона обусловлено легким отрывом подвижного атома водорода от молекулы фенола с образованием феноксильного радикала.



Феноксильный радикал вследствие невысокой реакционной способности по отношению к кратной связи мономера не может инициировать радикальный процесс (полимеризацию).

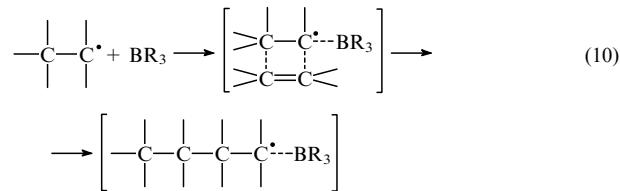
Еще в 1960-х годах было замечено,^{61–64} что добавки некоторых ЭОС третьей группы позволяют проводить полимеризацию MMA при введении ПБ или ДАК с высокой конверсией, несмотря на присутствие соизмеримых количеств гидрохинона. Вероятно,⁵⁶ в присутствии ЭОС феноксильные радикалы с высокой скоростью вступают в реакцию S_{R2}-замещения.



М — металл второй или третьей группы.

Алкильные радикалы, образовавшиеся в этой реакции, далее могут вновь инициировать полимеризацию. Именно в таких процессах бороганические соединения могут выступать передатчиками цепи при полимеризации акрилатов. Значения констант передачи цепи при полимеризации MMA, инициированной пероксидами, составляет, как указывалось выше, 0.015 для три-*n*-бутилбора и 0.01 для ТИББ.²⁰

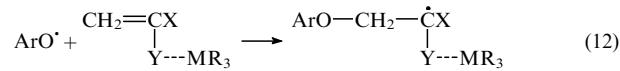
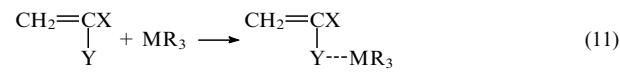
Несколько иная точка зрения на отсутствие ингибирующего действия фенолов при полимеризации в присутствии ЭОС высказана Аrimoto,⁶² который предположил координацию триалкилборана с растущим макрорадикалом за счет неспаренного электрона последнего.



В результате происходит блокирование реакционного центра радикала, и взаимодействие с фенолом становится невозможным. (Необходимо отметить, что в статье⁶¹ экспериментальные результаты, полученные Arimoto, ставятся под сомнение.)

В ряде работ, опубликованных в 1990-е годы,^{16–18, 65} показано, что дифенилолпропан и гидрохинон не только не ингибируют радикальную полимеризацию акрилатов в присутствии триалкилборанов, но, напротив, ускоряют ее. Так, скорости полимеризации MMA и АН существенно возрастают в присутствии ЭОС третьей группы и увеличиваются с увеличением содержания ЭОС и указанных дифенолов. Аналогичные данные получены и для реакций в присутствии алкилаллоксипроизводных бора.⁴⁴

Такое необычное ускоряющее действие отчасти может быть связано с протеканием реакций передачи цепи на ЭОС (уравнение (9)). Однако только этим нельзя объяснить отсутствие ингибирующего эффекта при полимеризации MMA, АН, МА при наличии значительных (на порядок выше, чем концентрация инициатора) количеств гидрохинона и дифенилолпропана, а также отсутствие ингибирующего эффекта при добавлении в полимеризующуюся систему кислот Льюиса.^{66–68} Нетрадиционное поведение фенолов может быть объяснено координационно-радикальным характером (ко)полимеризации акриловых мономеров на элементоорганических инициаторах. В присутствии таких электроноакцепторов, как кислоты Льюиса, имеет место координация макрорадикала и мономера с компонентами инициатора. Комплексообразование ЭОС с мономером активирует последний,⁵⁸ в результате становится возможным инициирование полимеризации феноксильными радикалами.



М — металл третьей группы.

Координированный макрорадикал в отличие от некоординированного проявляет повышенную электрофильность по отношению к π-связи мономера, что способствует увеличению константы скорости роста цепи.^{5, 11, 18}

Протекание реакции (12) подтверждается и тем, что методами ИК- и УФ-спектроскопии в составе полимера MMA обнаружено наличие феноксильных групп. Косвенным подтверждением корректности данной точки зрения на особенности кинетики полимеризации акрилатов в присутствии ЭОС и ингибиторов служит отсутствие или ослабление ингибирующего эффекта при полимеризации MMA в присутствии галогенидов металлов третьей группы.^{66–68} В данном случае реакции S_{R2}-замещения (уравнение (9)) в принципе исключены, поэтому объяснить наблюдаемый эффект можно, используя либо схему Arimoto, либо уравнения (11) и (12), или же циклический механизм роста цепи (см. урав-

нение (3)).^{7,20,49} При этом одна и та же молекула триалкилборана может участвовать в нескольких последовательных актах роста цепи, постоянно удерживая в координационной сфере атома бора растущий макрорадикал и «встречая» (координируя) новую молекулу мономера. Рост цепи в циклическом реакционном комплексе затрудняет взаимодействие растущего макрорадикала с ингибитором.

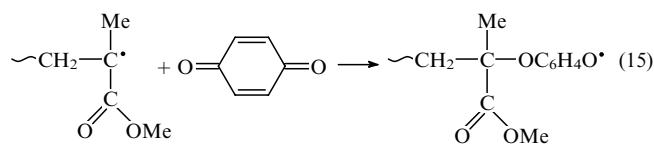
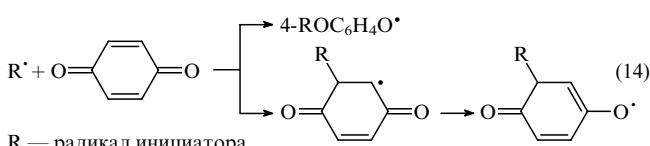
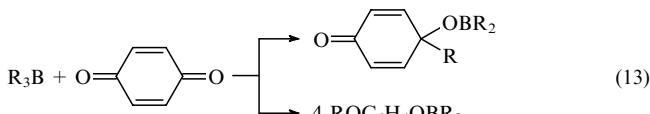
Рассмотренные выше процессы и приводят к увеличению скорости полимеризации MMA, АН и МА в присутствии ЭОС третьей группы и таких фенолов, как гидрохинон и дифенилолпропан. Однако в случае ионола — пространственно затрудненного фенола — наблюдается некоторое снижение скорости полимеризации.^{7,16} Вероятно, это связано с тем, что из-за стерических факторов реакции (9) и (12) для ионола проходят значительно хуже, чем для гидрохинона и дифенилолпропана.

С учетом сказанного выше можно допустить, что ТИББ принимает электронную плотность на вакантные орбитали в результате координации с макрорадикалом. За счет этого увеличивается электрофильность координированных полиметилметакрилатных радикалов, вследствие чего они становятся относительно «инертными» в реакции отрыва атома водорода от фенола. Кроме того, рост цепи происходит в циклическом реакционном комплексе, что также затрудняет реакцию макрорадикала с подвижным фенольным атомом водорода. Как следствие, полимеризация MMA происходит до глубокой конверсии в присутствии 10-кратного избытка ингибитора по отношению к ЭОС.

Ингибиторы фенольного типа оказывают определенное влияние и на ММ полимера.^{7,16,49,65} В частности, молекулярная масса ПММА уменьшается при введении фенолов. Однако оно не столь значительно (как можно было ожидать) по сравнению с аналогичным влиянием в отсутствие ЭОС или при введении традиционных передатчиков цепи.

В механизме ингибиования радикальной полимеризации различными фенолами существенная роль отводится кислороду. Влияние последнего, по мнению авторов работы⁵⁹, сводится к окислению фенола до соответствующих стабильных радикалов или хинонов. В присутствии органических соединений бора или алюминия и бензохинона при полимеризации MMA индукционный период отсутствует.^{40,61–64} Ингибирующий эффект бензохинона при добавлении ТИББ зависит от мольного отношения [ТИББ]:[бензохинон]. Если бензохинона меньше, чем ТИББ, ингибирующее действие практически не оказывается на кинетике полимеризации. Процесс идет до глубокой конверсии, молекулярная масса ПММА меняется незначительно. В отсутствие ЭОС бензохинон эффективно ингибирует полимеризацию акрилатов: скорость полимеризации на начальных участках близка к нулю, предельная конверсия менее 0.5%.^{49,58}

С увеличением концентрации бензохинона скорость полимеризации уменьшается. Однако даже при двойном избытке бензохинона по отношению к боралкилу она существенно выше, чем в отсутствие ЭОС. Анализ цитируемой литературы, а также данные о реакционной способности бороганических соединений и хинонов свидетельствуют об эффективной выработке триалкилборана и хиона.



Реакция (14) и закономерности ингибиования чередующейся сополимеризации хинонами подробно исследованы методом ЭПР Голубевым,⁷⁰ который на примере взаимодействия бензохинона, нафтохинона и фторанила с органическими радикалами различной электрофильтности показал, что аномально слабое действие радикальных ингибиторов хиноидного типа на чередующуюся сополимеризацию связано со значительными полярными эффектами в этих реакциях. В соответствии с этой концепцией повышение электрофильтности макрорадикала в результате координации с ЭОС должно существенно влиять на реакционную способность макрорадикала по отношению к хинону (обрыв цепи, уравнение (13)–(15)).

Несомненно, что в присутствии ЭОС в полимеризующейся системе фактор полярности будет играть не последнюю роль в ослаблении ингибирующего действия хинонов. В частности, феноксильные радикалы, появляющиеся в результате процессов (13)–(15), вступают в реакции S_R2-замещения, при этом образуются алкильные радикалы, способные вновь инициировать полимеризацию (см. уравнение (9)). Судя по значению средней длины цепи, имеют место две передачи цепи на молекулу триалкилборана.⁶³

Не менее эффективно на полимеризацию акрилатов в присутствии бензохинона влияют алюминийорганические соединения.⁵⁸ Скорость полимеризации повышается с увеличением отношения [триэтилалюминий]:[бензохинон], проходит через максимум и уменьшается. Авторы статьи⁶⁴ связывают это с наличием двух механизмов инициирования: первый связан с распадом инициатора на радикалы, а второй — с генерированием радикальных центров в результате распада комплекса триэтилалюминия с хиноном. Последний механизм с учетом анализа продуктов реакции алюминийорганических соединений с хинонами представляется весьма спорным.

Вероятно, в данном случае, как и для триалкилборана, имеют место и гетеролитическая реакция (уравнения (13)–(15)), и гомолитический процесс передачи реакционного центра на атом металла ЭОС (см. уравнение (9)). Причем если в случае ТИББ реакция может идти по двум алкильным группам, то для триэтилалюминия только по одной⁶⁴ (константа скорости передачи цепи равна 89 л·моль⁻¹·с⁻¹; для сравнения константа скорости роста цепи составляет 576 моль⁻¹·с⁻¹ (см.⁷⁵)).

Элементоорганические соединения третьей группы и выбранные ингибиторы ускоряют не только гомо-, но и сополимеризацию MMA с рядом виниловых мономеров, в том числе Ст, ВА, а также метакриловой кислотой (МАК).⁷ Аналогичные закономерности обнаружены и для пары мономеров МАК–ВА. На примере сополимеризации этих мономеров в присутствии гидрохинона и ЭОС показано, что ингибитор участвует в стадии роста и обрыва цепи и влияет на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси.¹⁷ При введении гидрохинона в области составов мономерной смеси от 20 до 80 мол.% МАК состав сополимера МАК–ВА практически не меняется и не зависит от состава мономерной смеси. При расчете констант сополимеризации по методу Келена–Тюдеша наблюдается отклонение промежуточных расчетных параметров (η и ψ) от линейной зависимости, что свидетельствует в пользу координационно-радикального характера сополимеризации.

3. Координационно-радикальная сополимеризация виниловых и некоторых других мономеров на элементоорганических инициаторах

В настоящее время сополимеризация является одним из основных методов получения полимеров с заданным комплексом химических и физических свойств, поскольку в большинстве случаев трудно регулировать свойства гомополимеров, а необходимость такого регулирования для получения материалов различного назначения актуальна.^{4,76}

Обычно сополимеризация приводит к образованию статистических сополимеров, состав и свойства которых определяются составом мономерной смеси, реакционной способностью мономеров и радикалов роста. Однако существуют мономерные пары, при сополимеризации которых происходит регулярное чередование звеньев в полимере. Как правило, строгое чередование мономерных звеньев наблюдается, если один из мономеров — ярко выраженный донор электронной плотности, а другой — ее акцептор. Поскольку число мономеров с ярко выраженнымми электроноакцепторными свойствами невелико (малеиновый ангидрид и его производные, сернистый ангидрид), то и число мономерных пар, образующих чередующиеся сополимеры, также невелико.

Основной способ регулирования состава сополимеров — введение в систему специальных добавок, как правило, протонных и аprotонных кислот. Последние, координируясь с мономерами или радикалами роста, усиливают их электроноакцепторные свойства и дают возможность получать чередующиеся сополимеры.^{5,77,78} Главный недостаток такого способа модификации полимерных материалов состоит в том, что регулирующая добавка вводится в большом избытке по отношению к инициатору, что приводит к загрязнению полимерного продукта. Затраты на очистку полимера высоки, поэтому применение данного метода регулирования состава в промышленности нецелесообразно.

Применение элементоорганических инициаторов на основе ЭОС третьей группы и пероксидов позволяет устранить указанный недостаток, поскольку регулирующее действие этих соединений на рост цепи, как указывалось выше, проявляется при использовании каталитических количеств инициатора (0.01–1.00 мол.%).

Эффекты комплексообразования при радикальной сополимеризации в присутствии кислот Льюиса в значительной мере определяются электронным строением мономеров.^{6,79} Возможны предельные случаи, когда с комплексообразователем взаимодействует или только один из мономеров, или оба мономера. Ниже проанализированы оба случая.

На примере ряда мономерных пар установлено, что элементоорганический инициатор непосредственно влияет на зависимость состава сополимера и скорости сополимеризации от состава мономерной смеси. Наиболее явно регулирующее действие ЭОС проявляется в случае сополимеризации (мет)акрилатов с электроно-донорными мономерами.^{7,58} Так, при сополимеризации MMA с аллилхлоридом (АХ) на классическом радикальном инициаторе ДАК на всех участках кривой состава сополимер обогащен более активным мономером — MMA (относительные активности мономеров составляют: $r_{\text{MMA}} = 3.05$; $r_{\text{AX}} = 0.05$).^{23,77} Скорость сополимеризации уменьшается с увеличением содержания АХ в мономерной смеси. При использовании бинарного инициатора ТИББ–ДПС⁸⁰ кривая состава имеет S-образный вид. Отчетливо прослеживается участок, где состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси, в этом случае тенденция к чередованию мономерных звеньев близка к предельной.

Относительные активности обоих мономеров заметно выравниваются и становятся меньше единицы (табл. 2), при этом произведение $r_1 r_2 \rightarrow 0$, что указывает на координационно-радикальный характер (со)полимеризации.^{5,6} Об этом же свидетельствует отклонение от линейной зависи-

Таблица 2. Эффективные значения относительных активностей мономеров.

| Мономеры | | r_1 | r_2 | Инициатор | Мономеры | | r_1 | r_2 | Инициатор |
|----------|-----|-------|-------|---------------|----------|-----|-------|-------|---------------|
| 1 | 2 | | | | 1 | 2 | | | |
| AH | BA | 4.05 | 0.06 | ДАК | MMA | VDX | 2.50 | 0.50 | ДАК |
| | | 0.97 | 0.20 | ТИББ–ПТБ | | | 1.04 | 0.06 | ТИББ–ДПС |
| | | 0.90 | 0.04 | ТИББ–ТБПО | MMA | BX | 15.0 | 0.02 | ДАК |
| | | 0.85 | 0.05 | ТИББ–ТБПГ | | | 6.7 | 0.02 | ТИББ–ТБПС |
| | | 0.40 | 0.03 | ТИББ–ТБПС | MMA | AK | 1.03 | 0.03 | ТИББ–ТБПК |
| | | 0.35 | 0.42 | ТИББ–ДПС | BA | VDX | 0.03 | 3.60 | ДАК |
| AH | AX | 3.05 | 0.05 | ДАК | | | 0.12 | 0.20 | ТИББ–ДПС |
| | | 3.78 | 0.15 | ТИББ–ДПС | BA | BX | 0.23 | 1.68 | ДАК |
| AH | MMA | 0.15 | 1.35 | ПБ | | | 0.58 | 0.97 | ТИББ–ДПС |
| | | 0.15 | 1.10 | ТИББ–кислород | BA | VПД | 0.20 | 3.02 | ДАК |
| | | 0.04 | 1.53 | ТИББ–ПТБ | | | 0.32 | 0.19 | ТИББ–ПТБ |
| | | 0.15 | 0.75 | ТИББ–ТБПО | | | 0.17 | 0.15 | ТИББ–ТБПГ |
| | | 0.26 | 0.67 | ТИББ–ТБПГ | | | 0.30 | 0.28 | ТИББ–ДПС |
| | | 0.10 | 0.64 | ТИББ–ДПС | VПД | Ст | 0.05 | 5.20 | ЦПК |
| AH | BX | 2.80 | 0.04 | ДАК | | | 0.05 | 0.96 | ТИББ–ДПС |
| | | 2.20 | 0.05 | ТИББ–кислород | | | 0.29 | 0.94 | ТИББ–ТБПГ |
| | | 0.86 | 0.05 | ТИББ–ДПС | Ст | AK | 0.15 | 0.25 | ПБ |
| | | 0.74 | 0.05 | ТИББ–ТБПС | | | 0.87 | 0.04 | ТИББ–ТБПС |
| AH | VDX | 0.91 | 0.37 | ДАК | Ст | МАК | 0.15 | 0.70 | ПБ |
| | | 0.12 | 0.14 | ТИББ–ДПС | | | 0.27 | 0.03 | ТИББ–ТБПС |
| AH | МАК | 0.15 | 5.50 | ДАК | Этилен | BA | 1.00 | 1.30 | ДАК |
| | | 0.15 | 0.43 | ТИББ–ДПС | | | 0.80 | 1.20 | ТИББ–ДПС |
| AH | Ст | 0.04 | 0.40 | ДАК | Этилен | VX | 0.95 | 1.10 | ТИББ–ТБПК |
| | | 0.19 | 0.45 | ТБПК | | | 0.24 | 3.60 | ДАК |
| | | 0.14 | 0.26 | ТБПО | | | 0.22 | 0.50 | ТИББ–ДПС |
| | | 0.04 | 0.27 | ТИББ–ДПС | | | 0.20 | 2.0 | Циглера–Натта |

Таблица 2 (окончание).

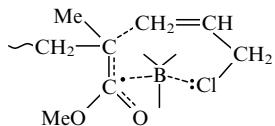
| Мономеры | | r_1 | r_2 | Инициатор | Мономеры | | r_1 | r_2 | Инициатор |
|----------|-----|-------|-------|-----------|-----------|----|-------|-------|---------------|
| 1 | 2 | | | | 1 | 2 | | | |
| MMA | МАК | 0.58 | 1.40 | ПБ | MMA | Ст | 0.32 | 0.33 | ЦПК–ДПС |
| | | 0.95 | 0.99 | ДАК–ТИББ | | | 0.50 | 0.60 | ТИББ–кислород |
| | | 1.07 | 0.62 | ДАК–ДПС | | | | | |
| | | 1.10 | 0.85 | ДАК–ТБПК | Пропен | BХ | 0.28 | 0.39 | ТИББ–ДПС |
| | | 0.45 | 0.28 | ТИББ–ДПС | Гекс-1-ен | BХ | 0.05 | 0.65 | ТИББ–ДПС |
| MMA | AX | 48.10 | 0.03 | ДАК | | | 0.06 | 0.88 | ТИББ–ТБПС |
| | | 0.57 | 0.03 | ТИББ–ДПС | | | 0.13 | 0.94 | ТИББ–ТБПК |
| MMA | Ст | 0.46 | 0.52 | ЦПК | Гекс-1-ен | AH | 0.0 | 12.2 | ДАК |
| | | 0.37 | 0.57 | ТИББ–ДПС | | | 0.10 | 4.60 | ТИББ–ДПС |

Примечание. Приняты следующие обозначения: ВДХ — винилиденхлорид, АК — акриловая кислота, ВПД — винилпирролидон, ПТБ — пероксид *трем*-бутила; ТБПО — *трем*-бутилперокситриэтилолово; ТБПГ — *трем*-бутилперокситриэтилгерманий; ТБПС — *трем*-бутилперокситрифенильсульфа; ТБПК — *трем*-бутилперокситриметилкремний.

ности расчетных параметров и при определении констант сополимеризации по методу Келена–Тюдеша.

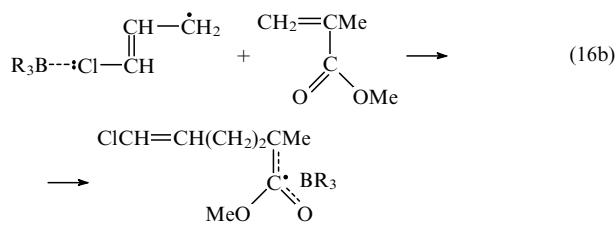
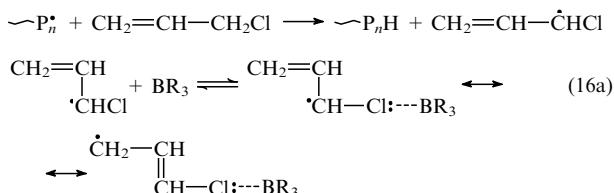
Элементоорганические инициаторы даже в небольших концентрациях (0.01–0.10 мол.%) оказывают заметное регулирующее действие на состав и строение сополимера MMA–AX. Это обусловлено координацией растущего макрорадикала с компонентами инициирующей системы. Исследование раздельного влияния компонентов инициатора на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси свидетельствует о том, что ТИББ, имеющий в своем составе атом бора с вакантной *p*-орбиталью, играет наиболее активную роль в комплексообразовании с макрорадикалом.⁸⁰ Его координация с растущим полиметилметакрилатным радикалом приводит к перераспределению электронной плотности в радикале, увеличивает электрофильность последнего и повышает его реакционную способность по отношению к π -связи электронодонорного мономера AX.

Зависимость скорости сополимеризации AX с MMA от исходного состава смеси мономеров имеет ярко выраженный максимум в области соотношения мономеров, близкого к эквимолярному. Это свидетельствует в пользу координационно–радикального характера сополимеризации, а также дает основание предположить, что в стадии роста мономеры и макрорадикалы образуют циклический реакционный комплекс.



Циклический механизм роста препятствует деструкционной передаче цепи на аллиловый мономер, что позволяет объяснить высокую конверсию при сополимеризации AX с акрилатами.

Наличие в составе сополимера MMA–AX фрагментов с двойной связью (~4–5%) можно объяснить тем, что образующиеся в результате отрыва атома водорода от AX радикалы аллильного типа в присутствии ЭОС могут вновь инициировать полимеризацию по схеме



Координация ЭОС с радикалом аллильного типа приводит к возрастанию его электрофильности и повышению реакционной способности по отношению к π -связи мономера. Координированный аллильный радикал в отличие от некоординированного способен реинициировать полимеризацию (уравнение (16b)).

На возможность инициирования полимеризации аллильным макрорадикалом в присутствии кислот Льюиса (галогенидов металлов) указывалось и в работах^{5, 81, 82}.

Спектры ЯМР сополимеров MMA–AX и синдиотактического ПММА совпадают,⁸⁰ что подтверждает радикальный механизм сополимеризации MMA с AX.

При термомеханическом исследовании сополимеров MMA–AX установлено⁸⁰ резкое снижение температуры стеклования, а также уменьшение предела прочности и модуля упругости сополимеров по сравнению с аналогичными свойствами гомополимера MMA, полученного как на инициирующей системе ДПС–ТИББ,⁸³ так и на классическом радикальном инициаторе.⁸⁴ Следовательно, присутствие AX (10–15 мол.%) в сополимере существенно влияет на его свойства.

Отмеченное снижение температуры стеклования сополимера MMA–AX позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния сополимера и тем самым повысить его морозостойкость, что имеет важное прикладное значение.

Сополимеризация AX с электронодонорным мономером ВА в присутствии элементоорганических инициаторов проходит с более низкой конверсией (менее 10% за 7 сут),^{85, 86} чем сополимеризация AX с акрилатами. Причем в сополимере также обнаружены фрагменты с двойными связями, что может служить подтверждением инициирования полимеризации радикалами аллильного типа в присутствии ЭОС (см. уравнения (16a,b)).

При сополимеризации AH и AX образование циклического реакционного комплекса невозможно по стерическим причинам,⁸⁷ поэтому влияние элементоорганического инициатора на зависимости состава сополимера и скорости сополимеризации от состава мономерной смеси выражено

не столь явно.⁸⁰ На всех участках кривой состава сополимер обогащен АН как более активным мономером ($r_1 > 1, r_2 < 1$), хотя значения относительных активностей при использовании ДАК и ЭОП в качестве инициаторов несколько отличаются между собой.

Напротив, при сополимеризации ММА с электронодонорным мономером Ст наблюдаются^{27,88} закономерности, аналогичные закономерностям сополимеризации мономерной пары ММА–АХ: зависимость скорости сополимеризации от исходного состава мономерной смеси имеет экстремальный характер (что также позволяет предположить образование реакционного комплекса на стадии роста цепи), относительные активности обоих мономеров много меньше единицы.

Исследование методом ЯМР сополимеров ММА–Ст, синтезированных с использованием ЦПК и элементоорганических инициаторов, показывает, что микроструктуры полученных образцов значительно различаются.⁸⁸ Для сополимера, синтезированного в присутствии ЦПК, наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально найденных долей триад. Однако для сополимера, полученного в присутствии элементоорганического инициатора, расходжение экспериментальных и расчетных данных существенно, что свидетельствует о неприменимости схемы Майо–Льюиса в этих условиях. Соотношение триад, рассчитанное по значениям относительных активностей в соответствии с моделью предконцевого звена, показало, что уравнение Мерца–Алфрея–Голдфингера гораздо лучше описывает процесс полимеризации. Из приведенных данных видно, что влияние предконцевого звена является не единственным фактором, изменяющим состав сополимера. Эти данные еще раз свидетельствуют о том, что значительный вклад в изменение относительных активностей мономеров вносит комплексообразование между мономером и инициатором и особенно инициатором и макрорадикалом.

Анализ зависимостей мгновенного и валового состава сополимеров ММА–Ст от глубины превращения показывает, что при сополимеризации в присутствии ЦПК на глубоких стадиях превращений сополимер обогащен ММА. Инициирование системой ТИББ–ЭОП приводит к образованию сополимера с более узким распределением фракций по составу.⁸⁸

В работах Хираи с соавт.,^{89,90} изучавшего регулирующее действие соединений бора на состав сополимера ММА–Ст, показано, что в присутствии 1 мол.% треххлористого бора или этилборидхлорида при фотоинициировании имеет место синтез чередующегося сополимера Ст с ММА. На основании результатов кинетических исследований, изучения микратичности сополимеров сделан вывод о сополимеризации с участием тройного комплекса ММА–Ст–бороорганическое соединение. Отмечено, что диэтилборхлорид и триэтилборан слабее влияют на состав сополимера ММА–Ст, чем триалкилбораны. В присутствии трехфтористого бора происходит гомополимеризация стирола.

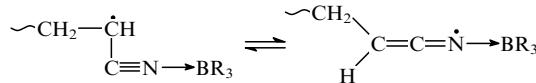
В работе⁹¹ предложено использовать смесь алкилборогалогенидов для синтеза чередующихся сополимеров акрилатов с олефинами в широком диапазоне температур (от –150 до 100°C) и относительно низком давлении (< 100 атм). Конверсия за 5–6 ч достигает 70%. Однако регулирующий эффект элементоорганической добавки проявляется лишь при введении ее в количествах, соизмеримых с концентрацией мономера. Вероятно, что в данном случае влияние ЭОС на состав сополимера обусловлено координационным взаимодействием ЭОС не столько с макрорадикалом, сколько с мономером.

Аналогично влияют на состав сополимеров и композиции на основе металлоорганических соединений второй

группы в совокупности с галогенидами элементов четвертой группы.⁹²

Эффективное регулирующее действие бинарного инициатора триалкилборан–ЭОП проявляется при сополимеризации АН с ВА.^{14,93,94} В случае классического радикального инициатора ДАК сополимер АН–ВА при любом составе мономерной смеси обогащен АН как более активным мономером ($r_{АН} = 4.05, r_{ВА} = 0.06$). При использовании элементоорганического инициатора ТИББ–ЭОП кривая состава имеет S-образный вид. Отчетливо прослеживается участок кривой, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси, что предполагает тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере и указывает на координационно-радикальный характер сополимеризации. Об этом же свидетельствует выравнивание относительных активностей мономеров: $r_{АН} = 0.35, r_{ВА} = 0.42$ (для сравнения r_1 и r_2 , рассчитанные по схеме $Q - e$, соответственно равны 4.27 и 0.06), а также отклонение от линейной зависимости расчетных параметров при определении констант сополимеризации по методу Келена–Тюдеша.

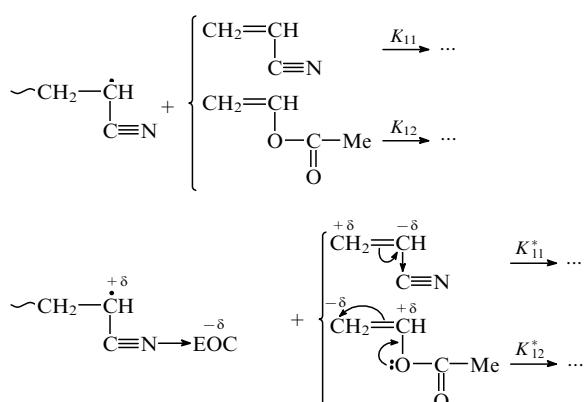
Столь заметное влияние низких концентраций инициатора (0.1–1.0 мол.%), как мы полагаем, обусловлено координационным взаимодействием растущего макрорадикала с компонентами инициирующей системы. При этом активную роль должен играть как триалкилборан, имеющий вакантную орбиталь у атома бора, так и элементоорганический пероксид. Такое взаимодействие приводит к перераспределению электронной плотности и способствует стабилизации частицы.



Уменьшение значения относительной активности АН, равное отношению константы скорости реакции радикала со «своим» мономером (K_{11}) к константе скорости реакции радикала с «чужим» мономером (K_{12})

$$r_{АН} = \frac{K_{11}}{K_{12}},$$

в присутствии ЭОС может быть связано как с понижением K_{11} , так и с ростом K_{12} , либо с одновременным изменением обеих констант скоростей в указанных направлениях. Такие изменения могут быть обусловлены повышением электроноакцепторных свойств координированного с ЭОС поликарилонитрильного радикала. Очевидно, что с ростом электрофильтности реакционная способность макрорадикала к π -связи АН мономера сильной электроноакцепторной группой уменьшается, а к ВА (электронодонорному мономеру) растет.



$$K_{11}^* < K_{11}, K_{12}^* > K_{12}.$$

Результатом этих изменений является значительное уменьшение относительной активности акрилонитрила ($r_{\text{АН}}^* < r_{\text{АН}}$).

Константа скорости реакции присоединения поливинил-ацетатного радикала, координированного с ЭОС, к ВА увеличивается, а к АН уменьшается. В результате относительные активности сополимеризующихся мономеров (АН и ВА) выравниваются и становятся меньше единицы (см. табл. 2), что обусловливает тенденцию к чередованию мономерных звеньев. Относительная активность АН меняется более значительно, чем константа сополимеризации ВА, и это свидетельствует о том, что комплексообразование ЭОС с поликарилонитрильным радикалом является определяющим в исследуемой системе.

Зависимость скорости сополимеризации АН с ВА с участием элементоорганического инициатора от состава мономерной смеси, как и в случае мономерной пары ММА – АХ, имеет ярко выраженный максимум.¹⁴ Это свидетельствует о координационно-радикальном характере процесса. Аналогичные закономерности обнаружены при сополимеризации АН с МАК и с акриловой кислотой, а также с ММА.⁷ Как и для пары мономеров АН – ВА, на кривой состава есть участок, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, значения относительных активностей мономеров в случае элементоорганического инициатора значительно отличаются от расчетных значений по схеме $Q - e$ и литературных данных. Наблюдаемое выравнивание относительных активностей мономеров обуславливает композиционную однородность синтезируемого полимера.

Компоненты элементоорганического инициатора влияют также на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в случае мономерной пары ММА – МАК.⁹⁵ При сополимеризации указанных мономеров без добавок ЭОС (инициатор – ДАК, см. табл. 2) сополимер при любом составе мономерной смеси обогащен более активным мономером – МАК. В случае бинарного элементоорганического инициатора ТИББ – ДПС кривая состава имеет S-образный вид, а относительные активности обоих мономеров намного меньше единицы. Произведение констант сополимеризации стремится к нулю, что свидетельствует в пользу чередования мономерных звеньев в сополимере.

Исследования раздельного влияния компонентов бинарного элементоорганического инициатора на рост цепи показали,²⁷ что добавки ТИББ в количествах 0.2 мол.% при концентрации инициатора ДАК 0.1 мол.% приводят к значительному выравниванию относительных активностей мономеров (см. табл. 2). Добавка к ДАК кремнийорганического пероксида тоже достаточно сильно влияет на реакционную способность мономеров и радикалов роста: на всех участках кривой состава сополимер обогащен ММА. На эффективные значения относительных активностей ММА и МАК регулирующее влияние оказывает и ДПС, которая является эффективным соинициатором триалкилборанов.^{13–15} Таким образом, оба компонента элементоорганического инициатора (боралкил и ЭОП) оказывают регулирующее действие при сополимеризации акриловых мономеров.

По-иному влияют компоненты элементоорганического инициатора на сополимеризацию ММА с электронодонорным мономером – Ст.⁸⁸ При полимеризации указанных мономеров на элементоорганических инициаторах кривая состава также имеет S-образный вид. Относительные активности обоих мономеров меньше единицы, и их численные значения незначительно зависят от инициатора. Однако и для пары мономеров ММА и Ст при использовании элементоорганического инициатора зависимость скорости сополимеризаци-

зации от состава мономерной смеси имеет ярко выраженный максимум при соотношении мономеров, близком к эквимолярному, что указывает на координационно-радикальный характер сополимеризации и участие компонентов инициатора в стадии роста цепи.

Различное влияние ЭОС как слабых кислот Льюиса на сополимеризацию ММА с МАК и ММА со Ст связано с тем, что в первом случае мы имеем дело с мономерами (ММА и МАК), близкими по строению и электроноакцепторным свойствам, поэтому как тот, так и другой могут взаимодействовать с комплексообразователем; во втором случае (ММА и Ст) с кислотой Льюиса взаимодействует лишь один мономер – ММА.

Эти выводы хорошо согласуются с результатами кинетических исследований сополимеризации АН с ВА и АН с (мет)акрилатами.^{7, 93–95}

Влияние гетероатома элементоорганического пероксида на состав сополимера и скорость сополимеризации проявляется и для пары мономеров АН – Ст при 343–353 К,⁹⁶ хотя и выражено менее ярко, чем в случае бинарного элементоорганического инициатора.

Количественной оценкой изменения реакционной способности (в том числе электрофильтности) макрорадикалов и мономеров в результате координации с компонентами элементоорганического инициатора могут служить параметры $Q - e$ уравнения Алфрея – Прайса.^{97, 98} Эти параметры, как известно, имеют четкий физический смысл и коррелируют с энергией локализации, порядком и π -электронной плотностью двойной связи мономера. Сравнительный анализ литературных значений Q и e для различных виниловых мономеров и значений аналогичных параметров, рассчитанных с использованием относительных активностей мономеров, в случае элементоорганических инициаторов показывает, что введение добавок ЭОС существенно изменяет указанные величины. Так, судя по значениям Q и e N-винилпирролидон в присутствии бинарного инициатора ТИББ – ЭОП проявляет свойства акцептора электронной плотности ($e = 0.94$), а не ее донора ($e = -1.0$), как обычно.⁹⁷

Аналогичные закономерности наблюдаются и для других виниловых мономеров (табл. 3): происходит существенное увеличение параметра e , характеризующего электронное строение мономера.

Увеличение численного значения e в (мет)акрилатах свидетельствует о повышении энергии сопряжения двойной связи и уменьшении электрофильтности последней. Это означает, что реакционная способность π -связи мономера по отношению к электрофильтальным радикалам будет возрастать.

В рамках эмпирической схемы Алфрея – Прайса показано, что при увеличении параметра e , связанного с полярностью двойной связи мономера, значение константы скорости роста, значит, и скорость гомо- и сополимеризации должны возрастать.^{97, 98} Именно это, как указывалось выше, и наблюдается при исследовании кинетики гомо- и сополимеризации (мет)акрилатов в присутствии каталитических количеств элементоорганических соединений.

Эффективное регулирующее действие элементоорганических инициаторов на основе триалкилборанов и пероксидов элементов IV – V групп проявляется и в тех случаях, когда оба сополимеризующихся мономера – доноры электронов, но содержат функциональные группы, способные к координации с кислотами Льюиса. Такими мономерами могут быть например, ВПД и ВА.⁹⁹ Результаты исследования кинетических зависимостей состава и строения сополимеров однозначно свидетельствуют в пользу координационно-радикального характера сополимеризации. Причем мономеры образуют реакционный комплекс с компонентами инициатора в стадии роста цепи: зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет экстремум в

Таблица 3. Значения параметров Q и e для некоторых виниловых мономеров.

| Мономер | Q | e | Мономер | Q | e |
|---------|-------------------|-------------------|---------|-------------------|-------------------|
| Ст | <u>1.0</u> | <u>0.8</u> | МА | <u>0.74</u> | <u>0.40</u> |
| | 1.0 | 0.8 | | 0.76 | 0.45 |
| АН | <u>0.60</u> | <u>1.20</u> | ВХ | <u>0.04</u> | <u>0.20</u> |
| | 0.90 | 1.33 | | 0.94 | 0.97 |
| ВПД | <u>0.20</u> | <u>-1.00</u> | ВДХ | <u>0.22</u> | <u>0.36</u> |
| | 1.31 ^a | 1.89 ^a | | 0.29 | 1.07 |
| АК | <u>1.15</u> | <u>0.77</u> | ВА | 0.33 | 0.94 |
| | 0.34 | 1.03 | | 0.50 ^d | 0.34 ^d |
| МАК | <u>1.50</u> | <u>0.68</u> | ВА | 0.50 ^e | 1.50 ^e |
| | 0.86 | 1.39 | | 0.03 | <u>-0.22</u> |
| | 0.74 ^b | 0.40 ^b | | 0.85 | <u>-0.06</u> |
| | 1.15 ^c | 0.53 ^c | | | |

Примечание. Над чертой приведены значения в отсутствие инициаторов, под чертой — в присутствии элементоорганического инициатора ТИББ—ДПС.

Добавки: ^a четыреххлористое олово, ^b диметилформамид, ^c основание Льюиса, ^d ТБПГ — ТИББ, ^e уксусная кислота.

области эквимолярного соотношения мономеров в исходной смеси.

Элементоорганический инициатор существенно влияет на сополимеризацию ВПД с ВДХ, которые являются «естественно чередующимися» сомономерами.^{99, 100} Кривая состава имеет S-образный вид при использовании ЦПК как инициатора. При сополимеризации этой пары на бинарном инициаторе ТИББ—ЭОП наблюдается обогащение сополимера ВДХ.

Кремнийорганические пероксиды оказывают на сополимеризацию акрилатов в присутствии хлористого сульфурила и треххлористого фосфора регулирующее действие,^{101, 102} однако для рассмотренных в указанных работах мономерных пар оно выражено не столь явно, как в случае ЭОС третьей группы, что, несомненно, объясняется различием электроакцепторных свойств модификаторов.

Таким образом, каталитические количества координационно-ненасыщенных ЭОС не только эффективно инициируют низкотемпературную полимеризацию виниловых мономеров, но и оказывают регулирующее влияние на кинетические параметры сополимеризации широкого круга мономеров и состав сополимеров.

Композиционная однородность макромолекул при одно- и двухцентровой сополимеризации существенно различна.¹⁰³ Поэтому можно получить важную информацию о механизме роста цепи при сополимеризации широкого круга мономеров.

На примере сополимеризации MMA с МАК установлено, что интегральные кривые распределения по составу для сополимеров MMA—МАК, синтезированных на обычном органическом (ЦПК)¹⁰⁴ и элементоорганическом (ТИББ—ДПС)¹⁰⁵ инициаторах, различаются. Если для ЦПК такая кривая унимодальная,¹⁰⁴ то при использовании элементоорганических инициаторов (ЭОИ) она бимодальная.¹⁰⁵

При сополимеризации акрилатов с алканами регулирующее действие ЭОС выражено не столь явно, как в случае сополимеризации виниловых мономеров между собой. Скорость сополимеризации АН с циклогексеном и гекс-1-еном, MMA с этиленом, ВА с этиленом¹⁰⁶ линейно уменьшается с увеличением содержания олефина в смеси мономеров. Конверсия не превышает 30%. Относительные активности, хотя и несколько отличаются от аналогичных характеристик классических радикальных инициаторов, но в меньшей степени, чем в случае сополимеризации двух виниловых мономеров.⁷ Вероятно, это связано с тем, что олефины и особенно радика-

лы роста, принадлежащие им, менее склонны к комплексообразованию, чем мономеры, содержащие функциональные группы или атомы с неподеленными электронными парами.

Вместе с тем необходимо отметить, что проблема радикальной сополимеризации этилена и α -олефинов с полярными виниловыми мономерами при низком давлении весьма актуальна в химии полимеров. Особенно это касается синтеза полимеров ВХ с α -олефинами.

Известно, что ВХ и α -олефины при низком давлении эффективно полимеризуются по разным механизмам: ВХ — по радикальному, этилен и его гомологи — по координационному на катализаторах Циглера — Натта.^{107, 108} Синтезировать сополимеры ВХ с олефинами с высокой конверсией в технологически выгодных режимах на обычных инициаторах не удается: максимальная конверсия на катализаторах Циглера — Натта не превышает 24% (в присутствии добавок доноров электронов — 30%),¹⁰⁹ в присутствии ДАК — 17%.¹¹⁰

Следует отметить, что такие физико-химические свойства сополимеров ВХ с этиленом и α -олефинами, как способность легко перерабатываться, большое удлинение при разрыве, повышенная удельная ударная вязкость и т.п., делают их перспективными для использования в качестве пластиков. Кроме того, введение даже 5–10% звеньев этилена в поливинилхлорид значительно снижает себестоимость производства полимера. Отсутствие эффективных инициаторов сдерживает крупномасштабное производство указанных сополимеров.

Координационно-радикальные инициаторы на основе ЭОС третьей группы и ЭОП четвертой группы, как показано выше, из-за особенностей своего строения занимают промежуточное положение между традиционными радикальными инициаторами и катализаторами Циглера — Натта. Такие инициаторы позволяют проводить сополимеризацию ВХ с этиленом и ВХ с α -олефинами с высокими скоростью и конверсией с минимальными затратами энергии.^{106, 111, 112}

Установлено, что при гомополимеризации алканов на указанных инициаторах конверсия не превышает 3–5%, что, вероятно, связано с особенностями радикалообразования в системах ТИББ—ЭОП.^{57, 113} Однако этилен и другие олефины сополимеризуются с виниловыми мономерами на системах ТИББ—ЭОП в широком диапазоне составов и с высоким выходом.

На примере мономерных пар винилацетат — этилен и АН — гекс-1-ен оценены значения энергий активации сополимеризации на бинарном инициаторе ТИББ — третибутилперокситетрафенилсульфур, составившие 25.8 и 36.4 кДж · моль⁻¹ соответственно.^{29, 106} Эти значения существенно ниже значений энергии активации в случае использования диазосоединений и ацильных пероксидов в качестве инициаторов и близки к данным для гомополимеризации виниловых мономеров на элементоорганических инициаторах.

На скорость сополимеризации алканов с виниловыми мономерами и конверсию существенно влияют состав мономерной смеси и число атомов углерода в молекуле олефина. Так, в случае мономерной пары ВХ — этилен выход сополимера за 5–6 ч достигает 90%.¹¹²

С ростом длины цепи алкильного радикала в олефинае скорость полимеризации и конверсия уменьшаются, и в случае окт-1-ена выход сополимера не превышает 20%. Дополнительное введение инициатора в систему приводит лишь к незначительному увеличению выхода. Причина уменьшения конверсии при переходе от этилена к α -олефинам, вероятно, связана с обрывом цепи за счет подвижных атомов водорода в олефине, находящихся в α -положении к двойной связи.

В случае использования для сополимеризации BX с олефинами традиционных радикальных инициаторов, а также катализаторов Циглера–Натта возможности для варьирования состава сополимера крайне ограничены. Ход кривых состава и относительные активности мономеров свидетельствуют о том, что сополимер обогащен одним из мономеров при любом составе мономерной смеси. Это связано с существенным различием реакционных способностей BX и олефинов. Использование систем триалкилборан–ЭОП приводит к значительному выравниванию констант сополимеризации. Так, в случае сополимеризации BX с этиленом и другими олефинами кривая состава имеет S-образный вид, и на участке от 30 до 70 мол.% олефина в мономерной смеси состав сополимера практически постоянен и не зависит от состава смеси мономеров.¹¹²

Введение звеньев олефинов в состав виниловых полимеров определенным образом влияет на физико-химические свойства продукта. В частности, в случае мономерной пары этилен–BA с увеличением содержания алкена характеристическая вязкость сополимера увеличивается. Для сополимера этилена с BX, напротив, характеристическая вязкость (и ММ) уменьшается с ростом мольной доли этилена. Для ряда образцов сополимера BX–олефинами была рассчитана константа Фикентчера (K_F), характеризующая ММ поливинилхлорида.¹¹⁴ Она оказалась значительно меньше ($K_F = 40–70$), чем в случае поливинилхлорида, синтезированного на указанных инициаторах.²² Известно, что снижение константы Фикентчера облегчает переработку полимерного продукта и повышает его пластичность.¹⁴ Следует отметить, что увеличение концентрации инициатора при постоянном соотношении мономеров в смеси уменьшает вязкость сополимеров и незначительно (на 5–6%) повышает конверсию.¹⁰⁶

Таким образом, применение координационно-ненасыщенных ЭОС, способных целенаправленно изменять реакционную способность макрорадикалов, является одним из эффективных способов управления ростом полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации. Другой путь регулирования времени жизни полимерной цепи с целью синтеза композиционно-однородных полимеров состоит в использовании стабильных радикалов.

III. Закономерности роста полимерной цепи в присутствии стабильных радикалов и инифертеров

В последние годы активно развивается новая концепция контролируемых процессов «псевдоживой»[‡] (или «живой») радикальной полимеризации. Такая полимеризация представляет большой интерес, как простой и надежный способ синтеза полимеров с определенной структурой и заданными свойствами.

Суть механизма «псевдоживой» полимеризации заключается в следующем.^{76, 117–120} В полимеризате в каталитических количествах присутствуют активные добавки особого типа (например, стабильные радикалы и их источники, соединения комплексных ионов металлов переменной валентности, а также другие регуляторы роста), способные к обратному взаимодействию с ведущими цепь активными радикалами (R^\bullet) с образованием лабильного аддукта [R–X], который распадается в определенных условиях с регенерацией того же макрорадикала роста.

[‡] Свое название «псевдоживая» радикальная полимеризация получила вследствие того, что ей присущи некоторые закономерности, характерные для ионной «живой» полимеризации, когда отсутствуют реакции обрыва и рост цепи проходит до полного исчерпания мономера.^{115, 116}



Важнейшей особенностью «псевдоживых» радикальных процессов является чередование периодов роста, обрыва и реинициирования полимерных цепей. Несомненным достоинством такого подхода является то, что полимерная цепь растет фрагментарно, т.е. появляется возможность контролировать время жизни растущего радикала. Это обуславливает следующие специфические особенности как кинетики полимеризации, так и свойств образующегося полимера:

- число полимерных цепей и активных центров остается постоянным при любой глубине конверсии;
- начиная с малых степеней превращения имеет место непрерывный рост ММ полимера, причем среднечисленное значение ММ (M_n) линейно возрастает с конверсией;
- наблюдается узкая полидисперсность (M_w/M_n , где M_w — среднемассовое значение ММ) полимера при любой степени превращения;
- выделенные продукты полимеризации сами являются макроинициаторами; введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту ММ полимера;
- при последовательном введении двух или более мономеров образуются блоксополимеры.

Несмотря на то, что «псевдоживая» радикальная полимеризация — сравнительно новое направление в области создания контролируемых радикальных процессов, к настоящему времени предложено довольно много органических соединений и ЭОС, позволяющих осуществлять радикальную полимеризацию в режиме «живых» цепей. В последние годы по указанной проблеме ежегодно публикуется более сотни статей, и этот поток не уменьшается.[§]

В зависимости от используемых активных добавок (регуляторов роста цепи) среди процессов, осуществляемых в режиме «живых» цепей, условно можно выделить полимеризацию:

- с участием стабильных углеродцентрированных и нитроксильных радикалов, в первую очередь 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил (ТЕМПО), и его аналогов;
- в присутствии спиновых ловушек и других потенциальных источников стабильных радикалов;
- с использованием инифертеров — инициаторов-регуляторов нового типа;
- в присутствии ЭОС, главным образом галогенидов переходных металлов (atom transfer radical polymerization (ATRP)).

1. «Псевдоживая» полимеризация с участием углеродцентрированных и нитроксильных радикалов

Примеры использования стабильных радикалов для регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации хорошо известны и достаточно подробно описаны не только в оригинальных статьях, но и в соответствующих монографиях.⁷⁶ Стабильные радикалы, например гальвиноксил, феноксильные и нитроксильные спин-аддукты, являются активными акцепторами свободных радикалов, в том числе полимерных, в широком диапазоне температур. В последние годы в связи с разработкой концепции обратимого ингибиования^{122–124} интерес к указанным соединениям

[§] Достаточно сказать, что на Всемирном конгрессе «IUPAC MACRO-2000» в секции «Радикальная полимеризация» проблемы «псевдоживой» полимеризации были наиболее обсуждаемыми: из 36 устных и 51 стендового докладов соответственно 17 и 20 докладов, были связаны с «псевдоживой» полимеризацией, а в отдельной стендовой сессии по «псевдоживой» полимеризации было представлено 18 докладов.¹²¹

ниям, особенно нитроксильным радикалам, значительно возрос, что обусловлено возможностью их использования для контролируемого роста цепи.

Важной особенностью некоторых нитроксильных радикалов является их обратимое взаимодействие с рядом растущих полимерных радикалов при температурах выше 100°C. Это открывает определенные перспективы для управления ростом и, главным образом, временем жизни полимерной цепи. За достаточно короткое время исследования влияния стабильных нитроксильных радикалов,^{76, 118–120, 125–136} а также алcoxсиаминов^{76, 118–120, 137–139} заняли одно из ведущих мест в области изучения «псевдоживой» полимеризации.

В качестве регуляторов времени жизни растущей цепи наиболее часто используют ТЕМПО^{125–133} и его замещенные аналоги, такие как 4-метокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил,¹³⁷ 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил¹³⁵ и др. Эти нитроксильные радикалы применяют как сами по себе в случае термического инициирования полимеризации, так и в комплексе с традиционными радикальными инициаторами (ПБ, ДАК и др.).^{125–136, 140} «Псевдоживая» полимеризация в присутствии стабильных нитроксильных радикалов на основе ТЕМПО обычно осуществляется при температурах 95–130°C и наиболее характерна для Ст и его производных (4-бромстирола,¹³⁷ 3-хлорметилстирола, 4-хлорметилстирола¹⁴⁰ и т.п.), а также некоторых акриловых мономеров.^{127, 135} Однако необходимо отметить, что в случае акрилатов нитроксильные спин-аддукты значительно менее эффективны, это, вероятнее всего, обусловлено тем, что для полиакрилатных радикалов связь (C—O—N), образующаяся по реакции (17) между растущим макрорадикалом и нитроксилом, более прочная, а значит, менее лабильная, чем в случае Ст. Следовательно, для ее диссоциации нужна большая энергия и, соответственно, более высокая температура. Вместе с тем при повышении температуры синтеза может происходить необратимое превращение концевого фрагмента в гидроксиламин.^{120, 141} Возможно, именно поэтому при повышении температуры полимеризации до 150°C в случае акрилатов и других виниловых мономеров^{130, 135, 142, 143} не удалось реализовать «псевдоживой» механизм. Тем не менее при использовании 2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-1-пиперидиноксила при 150°C был получен полибутилакрилат с $M_n = 10\,500–27\,000$ и $M_w/M_n = 1.53$.¹³⁵ По «псевдоживому» механизму протекает и сополимеризация Ст с БА в присутствии ТЕМПО из азеотропной мономерной смеси (Ст:БА = 7:3) при 120°C.¹⁴⁴

В работе¹²⁴ влияние нитроксильных радикалов на процесс блочной полимеризации Ст при 120°C и различных исходных концентрациях ТЕМПО изучено в отсутствие инициатора.¹²⁴ В присутствии инициатора полимеризация проходит по механизму «псевдоживых» цепей,^{129, 144, 145} о чем свидетельствуют отсутствие гель-эффекта и низкие коэффициенты полидисперсности полимера, а также возрастание ММ с ростом конверсии мономера. В аналогичных условиях проведена сополимеризация Ст с БА по «псевдоживому» механизму.¹⁴⁴

В присутствии ТЕМПО получены блоксополимеры Ст с ММА и бутилметакрилатом.^{128, 146} Показано, что макромолекулы ПС способны к реинициированию полимеризации. В работе¹⁴⁷ методом комбинирования катионной полимеризации с радикальной получен битерминалный полимер — поли(стирол-β-тетрагидрофуран) с двумя концевыми радикалами ТЕМПО, который в дальнейшем вступает в сополимеризацию со Ст, образуя триблоксополимер.

Подробное и всесторонне обоснованное описание кинетических закономерностей полимеризации в режиме «живых» цепей в присутствии нитроксильных радикалов приведено в работе¹²⁰.

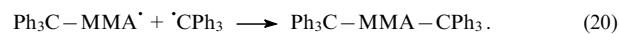
Наряду с нитроксильными стабильными радикалами в процессах «псевдоживой» радикальной полимеризации нашли применение стабильные радикалы других классов. В частности, исследовано влияние на полимеризацию акриловых мономеров трифенилметильного (тритильного) радикала, образующегося при гомолитическом распаде гексафенилэтана (ГФЭ)



В работах^{148, 149} на примере полимеризации ММА, инициированной ДАК при 80°C, показано, что при избытке ГФЭ ([ГФЭ]:[ДАК] > 5) процесс переходит в режим «псевдоживой» полимеризации, для которой характерен последовательный рост ММ полимера и подавление гель-эффекта при глубоких степенях конверсии. Однако в отличие от нитроксильных радикалов (ТЕМПО и его аналогов), не взаимодействующих с двойной связью мономера, трифенилметильный радикал сам способен инициировать полимеризацию.^{148, 150} Поэтому радикальная полимеризация ММА в присутствии ГФЭ имеет ряд особенностей.

В работах^{148, 150} показано, что полимеризация ММА при 80°C с добавками ГФЭ в отсутствие ДАК протекает очень медленно (время полимеризации до глубокой конверсии при [ГФЭ] = 0.1 мол.% составляет ~ 50 ч; для той же концентрации ДАК — 2–3 ч) и имеет характеристики «псевдоживого» процесса. В частности, гель-эффект практически отсутствует, ММ полимера линейно возрастает с глубиной конверсии, полидисперсность уменьшается с увеличением степени превращения мономера. Авторами работы¹⁵⁰ убедительно доказано, что в этом случае механизм полимеризации ММА двухстадийный «псевдоживой».

Первая стадия обусловлена быстрым расходованием тритильных радикалов в реакциях инициирования и отрыва растущих цепей. На этой стадии происходит образование и быстрое накопление реакционноспособного олигомерного ПММА, содержащего на обоих концах цепи тритильные группы



В образовавшемся олигомере концевая связь остается лабильной. Олигомерный ПММА реинициирует полимеризацию на второй стадии процесса, что приводит к образованию в системе полимерного продукта. Полимеризация на второй стадии характеризуется последовательным возрастанием средних ММ за счет образования более высокомолекулярного полимера и постепенного расходования олигомерного ПММА.

Интересные закономерности такого процесса были установлены в результате анализа методом ГПХ молекулярно-массовых характеристик синтезированного ПММА.^{148, 150} Полимеры, образовавшиеся на первой стадии, характеризуются бимодальным ММР. Положение низкомолекулярной моды, отвечающей олигомерным продуктам, практически не меняется в ходе процесса, однако ее площадь постепенно уменьшается. Высокомолекулярная мода с увеличением степени превращения сдвигается в область более высоких ММ, и ее площадь увеличивается. При глубоких степенях превращения олигомерная мода практически исчезает, и хроматограмма становится унимодальной. Аналогичные изменения ММР конечного продукта — ПММА — наблюдали и при полимеризации ММА на предварительно выделенном специальном синтезированном олигомере.

С учетом рассмотренных выше экспериментальных данных о полимеризации ММА в присутствии ГФЭ авторы работ^{148, 150} предложили следующий механизм образования ПММА, инициированного ДАК. Гексафенилэтан при 80°C

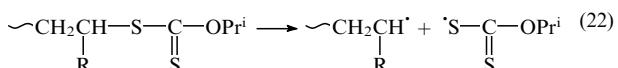
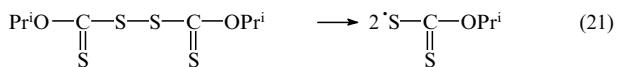
диссоциирует с образованием тритильных радикалов, которые инициируют полимеризацию, константа скорости этой реакции составила $1 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (скорость инициирования при $[\text{ГФЭ}] = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ равна $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Параллельно с этим процессом происходит инициирование со скоростью $5 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ за счет термораспада ДАК. Очевидно, что инициированием за счет распада ДАК в начале процесса можно пренебречь. Полученные олигомеры реиницируют полимеризацию; параллельно продолжается полимеризация за счет инициирования ДАК. Соотношение скоростей этих процессов определяется соотношением исходных концентраций ГФЭ и ДАК (константы скоростей этих реакций близки¹⁾). Если ГФЭ в избытке (например, при $[\text{ГФЭ}]:[\text{ДАК}] > 50$), механизм процесса оказывается близким к механизму «псевдоживой» полимеризации.

По мнению авторов работ^{148–150}, ГФЭ можно рассматривать как инифертер, так как малоактивный тритильный радикал в отсутствие активного конкурента — инициатора (в данном случае ДАК) — успевает атаковать мономер и участвует в стадии инициирования полимеризации, хотя в сравнении с процессом с участием ДАК скорость полимеризации в присутствии ГФЭ намного меньше.

Аналогично тритильному радикалу в процессе термической полимеризации по «псевдоживому» механизму ведут себя дифенилметильный и (триметилсиликси)дифенилметильный радикалы, образующиеся соответственно при распаде тетрафенилэтана^{117, 151–154} и бис(триметилсиликси)-тетрафенилэтана.^{117, 155} На первой стадии в реакции инициирования и обрыва растущих цепей быстро расходуются образующиеся при термораспаде радикалы и происходит накопление реакционноспособного олигомерного полимера. Последний реиницирует полимеризацию на второй стадии процесса, что приводит к образованию в системе полимерного продукта. Полимеры, образующиеся на первой стадии, характеризуются бимодальным ММР. Положение низкомолекулярной моды, отвечающей олигомерным продуктам, практически не меняется в ходе процесса, однако ее площадь постепенно уменьшается.

Несомненный интерес представляют исследования сополимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных углеродцентрированных радикалов. Первые данные о механизме сополимеризации с участием углеродцентрированных радикалов получены еще в 1985 г.^{156, 157}

Использование в качестве регулирующей добавки *O,O'*-дизопропилксантогенсульфида (КДС) позволило провести сополимеризацию Ст с МА при 120–140°C по механизму «псевдоживой» полимеризации.^{158, 159} Особенностью данного процесса является заметное снижение скорости сополимеризации. По-видимому это обусловлено тем, что скорость реинициирования в указанной системе ниже, чем скорость инициирования,¹⁵⁹ а это, очевидно, обусловлено различием энергий связи S–S диссоциирующего КДС и связи C–S в концевой группе сополимера.



Как видно из уравнения (22), образующийся стабильный S-центрированный радикал в указанных условиях выступает и как инициатор, и как регулятор роста цепи аналогично углеродцентрированному радикалу, например тритильному^{148–150} или дифенилметильному.^{151–155} Рассмотренные сополимеры являются градиентными полимерами, свойства которых отличаются от свойств статистических полимеров.¹⁵⁹

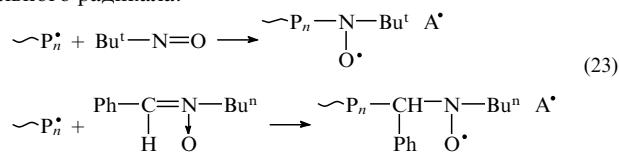
2. Контролируемая радикальная полимеризация в присутствии спиновых ловушек и других источников стабильных радикалов

Как отмечалось выше, один из существенных недостатков регулирования роста цепи стабильными радикалами состоит в том, что их использование позволяет проводить процесс «псевдоживой» радикальной полимеризации лишь при относительно высоких температурах — выше 100°C. Несомненно, что актуальной проблемой синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов проведения полимеризации в режиме «живых» цепей при более низких температурах, обычных для радикальной полимеризации виниловых мономеров в условиях промышленного синтеза (50–80°C).

В этом плане для проведения контролируемой полимеризации перспективным представляется использование пероксидов и азосоединений (типичных радикальных инициаторов) в сочетании с активными добавками, способными генерировать стабильные радикалы — регуляторы роста, непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*). В качестве таких соединений можно использовать нитрозосоединения, нитроны и другие акцепторы свободных радикалов, применимые как спиновые ловушки для изучения гомолитических процессов в органической химии и химии полимеров.¹⁶⁰ Например, в качестве эффективных регуляторов времени жизни полимерной цепи для ряда виниловых мономеров различного строения предложено^{161–169} использовать С-фенил-*N*-*трем*-бутилнитрон (ФБН) и 2-метил-2-нитрозопропан (МНП). Указанные соединения оказывают эффективное регулирующее действие на полимеризацию различных мономеров в температурном интервале 50–80°C.

На основании анализа экспериментальных данных о реакционной способности нитронов и нитрозосоединений предположена следующая схема роста цепи в присутствии этих добавок.^{161–163}

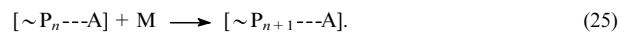
На первой стадии МНП (или ФБН) реагирует с растущим макрорадикалом ($\sim\text{P}_n^{\cdot}$) с образованием стабильного нитроксильного радикала.



Далее нитроксильный спин-аддукт A^{\cdot} взаимодействует с радикалом роста $\sim\text{P}_n^{\cdot}$ с образованием лабильной связи.



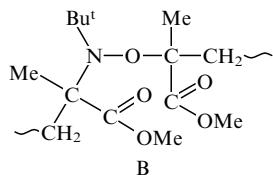
Обратимая реакция (24) приводит к чередованию периодов «сна» и «жизни» полимерного радикала: молекулы мономера (М) последовательно присоединяются к макрорадикалу, таким образом происходит рост полимерной цепи.



Лабильность (относительная неустойчивость) образующейся связи $[\sim\text{P}_{n+1}^{\cdot}\text{--A}^{\cdot}]$ в условиях полимеризации виниловых мономеров (50–80°C) обусловлена как высокой стабильностью нитроксильного спин-аддукта (A^{\cdot}), так и особенностями строения полимерного радикала ($\sim\text{P}_n^{\cdot}$). В частности, энергия связи R^1-O в мостике $\text{R}^1-\text{O}-\text{N}$ в нитроксильных аддуктах типа $\text{R}^1-\text{O}-\text{N}(\text{R}^3)\text{R}^2$, образующихся по уравнению (23), сильно зависит от природы радикалов, окружающих группу N–O, особенно от их пространственного строения. Так, в случае ТЕМПО, известного регулятора роста полимерной цепи, или метильного радикала, энергия этой связи составляет $\sim 30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вероятно, именно поэтому ТЕМПО и его аналоги способны эффектив-

тивно регулировать радикальную полимеризацию Ст и некоторых акриловых мономеров лишь при достаточно высоких температурах (100–130°C). Для более объемного этильного радикала энергия такой связи ~25 ккал·моль⁻¹, а в случае пространственно затрудненных *трет*-бутильного или поликарилатного радикалов — еще меньше (~20 ккал·моль⁻¹).

При полимеризации виниловых мономеров в присутствии ФБН (МНП) в нитроксильном аддукте R¹—O—N(R³)R² атом азота связан с еще более объемными и пространственно затрудненными радикалами. Например, в случае ММА и МНП *трет*-бутильным (из МНП) и двумя поликарилатными радикалами, имеющими высокомолекулярный «хвост».



Прочность этой связи будет существенно ниже, чем в случае ТЕМПО, и, естественно, она будет достаточно легко диссоциировать на исходные радикалы при более низких температурах.

Более того, поскольку нитроксильный аддукт В изначально образуется в результате взаимодействия двух объемных радикалов непосредственно в процессе синтеза полимера при температуре 50–80°C, то не исключено, что химическая связь между радикалом роста (~P_n) и нитроксильным спин-аддуктом (A[·]) уже в момент образования представляет собой колебательно возбужденную молекулу (аналог радикальной пары в твердой матрице [~P_n--A]).

К настоящему времени полимеризация по механизму «псевдоживых» цепей в присутствии ФБН осуществлена для таких виниловых мономеров, как ММА,^{161–164, 166–168} бутилметакрилат, БА, Ст и ВХ.^{165–167} Основные параметры процесса и свойства полученных в присутствии ФБН полимеров приведены в табл. 4. Можно отметить некоторые общие особенности механизма «псевдоживой» полимеризации в присутствии ФБН.

В частности, введение регулирующей добавки приводит к заметному уменьшению, а иногда практически к полному подавлению гель-эффекта и позволяет проводить полимеризацию до глубоких степеней превращения (80–90%). В прикладном отношении очень важно, что время полимеризации при этом увеличивается незначительно (в сравнении с процессом без добавки), как правило, не более чем в 2 раза (см. табл. 4). Как известно, продолжительность полимеризации Ст и ММА по механизму «псевдоживых» цепей в присутствии ТЕМПО,^{125–136} трифенилметильных^{148–150} и других радикалов увеличивается в несколько раз. Значение концентрации ФБН, при котором подавляется гель-эффект, зависит

от строения мономера и особенно растущего макрорадикала, но в любом случае эта концентрация соизмерима с концентрацией инициатора (0.01–0.80 мол.%).^{161, 162, 164, 169}

Зависимость среднечисленной и средневязкостной (M_{η}) молекулярной массы от степени конверсии для полимера, полученного в присутствии ФБН, носит линейный характер, что свойственно полимеризации по механизму «псевдоживых» цепей. На кривых ММР отчетливо просматривается смещение низкомолекулярного плеча и всей моды в высокомолекулярную область с увеличением глубины конверсии мономера.^{161, 162, 169}

Важной особенностью предложенного регулятора является то, что стабильные радикалы, способные контролировать рост полимерной цепи, образуются непосредственно в процессе полимеризации в результате взаимодействия полимерных макрорадикалов с введенной в систему добавкой, которая эффективно регулирует процесс синтеза макромолекул уже при 50–80°C.

Определенным недостатком рассматриваемого способа регулирования роста полимерной цепи можно считать более широкое ММР полимера, чем, например, в случае АТР.^{76, 119, 120} Это, на наш взгляд, обусловлено неоднородностью образующихся по уравнению (23) высокомолекулярных нитроксильных радикалов как регуляторов роста.

Необходимо отметить, что строение макрорадикала и мономера существенно влияет на кинетические особенности полимеризации и ММ полимера в условиях обратимого ингибиции в присутствии ФБН. Так, если сравнивать акриловые мономеры ММА, бутилметакрилат и БА, то в случае БА процесс реализуется при более высокой температуре (>65°C) и значительно меньших концентрациях активной добавки, а также с большим периодом индукции, чем в случае ММА и бутилметакрилата.^{166–169}

Наблюдаемые различия закономерностей полимеризации ММА и бутилметакрилата, с одной стороны, и БА, с другой, несомненно, связаны с особенностями строения растущих макрорадикалов и их реакционной способностью по отношению к нитроксильным спин-аддуктам. Так, с термодинамической точки зрения пространственно затрудненные макрорадикалы ПММА и полибутилметакрилата (третичные радикалы) образуют менее прочную, а значит, более лабильную связь с нитроксильными радикалами как регуляторами роста (реакция (23)). В случае же полимеризации БА связь между нитроксильным спин-аддуктом и растущим макрорадикалом полибутилакрилата (вторичный радикал) более прочная и устойчивая к диссоциации. Как следствие, «живой» механизм в случае полимеризации БА реализуется при более высокой температуре. Кроме того, известно,¹⁶⁰ что константы скорости акцептирования вторичных и третичных радикалов спиновой ловушкой (ФБН) различаются почти на порядок. Этим, на наш взгляд, можно объяснить большой индукционный период при полимеризации БА, а также воз-

Таблица 4. Некоторые кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров в присутствии ФБН и молекулярно-массовые характеристики полимеров (инициатор — ДАК, 0.1 мол.%).

| Мономер | [ФБН], мол.% | T, °C | V·10 ⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ | Время, ч | Конверсия мономера, % | M _n ·10 ⁶ | M _w /M _n | Ссылки |
|---------|--------------|-------|---|----------|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------|
| ММА | — | 50 | 1.2 | 8 | 91 | 4.3 | >2.0 | 161, 162 |
| | 0.80 | 50 | 0.8 | 17 | 75 | 1.2 | 1.7 | |
| БА | — | 65 | 2.1 | 2 | 98 | — | >2.0 | 169 |
| | 0.02 | 65 | 0.1 ^a | 7 | 65 | 0.7 ^b | 1.7 | |
| БМА | — | 50 | 1.1 | 12 | 99 | 10.7 | — | 169 |
| | 0.2 | 50 | 0.8 ^a | 24 | 78 | 6.5 | — | |
| ВХ | — | 50 | 9.1 | 3 | 92 | 70 ^c | 2.5 | 165 |
| | 0.01 | 50 | 0.6 | 5 | 89 | 66 ^c | 1.7 | |

^a Скорости приведены для [ФБН] = 0.1 мол.%. ^b Значение M_n. ^c Приведены значения констант Фикентчера.

можность использования более низких концентраций нитрона, как регулятора роста полимерной цепи, чем при полимеризации ММА и бутилметакрилата.^{166–169}

Сказанное подтверждают данные о полимеризации ВХ^{165, 166, 168} и Ст^{166, 168} в присутствии ФБН: растущие полимерные радикалы этих мономеров являются вторичными, и для них, как и в случае БА, контролируемый процесс происходит при меньшей концентрации ФБН.

На примере полимеризации ММА показано, что при использовании МНП в качестве регулирующей добавки наблюдаются эффекты, аналогичные тем, которые имеют место в случае ФБН, причем для регулирования роста полимерной цепи требуются более низкие концентрации добавки (0.005–0.010 мол. %). Вероятно, это обусловлено более высокими значениями констант акцептирования макрорадикалов нитрозосоединениями, чем нитроном.^{163, 166–169}

3. Инифтеры как инициаторы-регуляторы полимеризации нового типа

Еще один оригинальный способ осуществления контролируемой радикальной полимеризации, предложенный в последние годы, состоит в использовании особого класса инициаторов — инифтеров.[¶] Эти соединения достаточно легко распадаются на свободные радикалы (A[·]) и (B[·])



Один из радикалов — активный (A[·]) способен взаимодействовать с мономером и тем самым инициировать реакцию роста цепи. Второй же (B[·]) активен только по отношению к растущему макрорадикалу и может взаимодействовать с ним по типу обратимого ингибирования



Реакция обрыва цепи путем рекомбинации растущего макрорадикала с первичным радикалом инифтера (уравнение (28)) проходит гораздо быстрее, чем путем рекомбинации или диспропорционирования растущих радикалов. Кроме того, инифтер участвует в реакциях передачи цепи.

Известные к настоящему времени инифтеры по химической природе можно условно разделить на три группы.

Для инифтеров первой группы характерно, что гомолитический распад как исходного, так и образовавшегося макромолекулярного инициатора происходит по лабильной связи одной и той же химической природы. Такими инифтерами являются, например, аллоксиамины^{76, 118–120, 137–142} и алкилтиокарбаматы.^{170–174}

У инифтеров второй группы акты распада исходного и макромолекулярного инициаторов протекают по связям различной химической природы. К таким инифтерам относятся, например, фенилазотрифенилметан,^{117, 148, 175, 176} а также некоторые тиоинифтеры.¹¹⁷

К инифтерам третьего типа можно отнести бинарные окислительно-восстановительные системы на основе органических и элементоорганических соединений и соответствующих окислителей (пространственно затрудненные хиноны, окситриазены и т.п.).^{177–182}

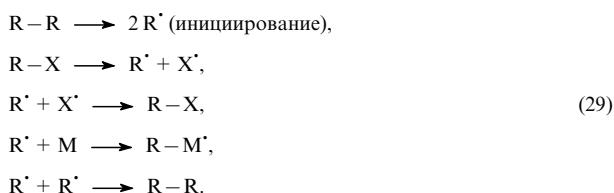
Аллоксиамины, наиболее часто используемые в качестве инифтеров, представляют собой соединения типа R—M_n—X, где R — радикал, образующийся при распаде обычного инициатора радикальной полимеризации (ПБ,

ДАК, ЦПК^{135, 183–189}), M — мономер, чаще всего Ст, X — стабильный нитроксильный радикал (как правило, ТЕМПО или его аналог).

Выше отмечалось, что параметры полимеризации в присутствии ТЕМПО близки к параметрам «живых» ионных процессов, что связано с высокой константой реинициирования по реакции (17). В связи с этим проводятся интенсивные исследования в области применения аллоксиаминов в качестве инифтеров.

Появилось много публикаций, посвященных синтезу новых аллоксиаминов^{189–195} и их применению в полимеризационных процессах. Используя результаты этих исследований, можно подобрать соединения R—M_n—X с периодом полураспада в десятки и даже сотни раз меньше периода полного полимеризационного превращения,¹²⁰ что, в свою очередь, позволит повысить эффективность нитроксильного радикала как агента «псевдоживой» полимеризации. Одним из основных критерии реализации «живого» процесса является полидисперсность. Если отсутствует обычный квадратичный обрыв, полидисперсность полимера должна равняться единице. Значения полидисперсности ПС, близкие к единице, были получены для целого ряда аллоксиаминов.¹²⁰

В обзоре¹²⁰ подробно проанализированы результаты кинетических исследований механизма «живой» радикальной полимеризации Ст в присутствии аллоксиаминов и расчетно-аналитических работ. Полимеризация в присутствии аллоксиаминов осуществляется по схеме:



Особенности кинетики процесса заключаются в следующем: скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера и не зависит от концентрации аллоксиамина; ММ полимера линейно возрастает с глубиной полимеризации (эта закономерность соблюдается, во всяком случае, до $M_n = 20\,000–30\,000$); полидисперсность полимера обычно сначала уменьшается с ростом конверсии, а затем возрастает; значение коэффициента полидисперсности колеблется в зависимости от условий процесса, но, как правило, остается меньше 1.3; концентрация стабильного нитроксильного радикала (регистрация методом ЭПР) на всем протяжении процесса составляет 0.1–1.0% от исходной концентрации аллоксиамина.¹⁹⁶

Анализ кинетических данных и молекулярно-массовых характеристик с использованием компьютерной техники^{197–199} позволил установить корреляции между параметрами реакции (температура, концентрация реагентов) и свойствами агентов «живой» полимеризации (значениями констант прямой и обратной реакций (28)). Эти результаты могут быть использованы для выбора оптимальных условий проведения полимеризации Ст с участием конкретного инифтера.

Однако необходимо отметить, что аналогично полимеризации в присутствии ТЕМПО (и, очевидно, по тем же причинам) эти соединения используют при температурах выше 100°C и лишь для полимеризации Ст и его аналогов,^{137, 140, 198, 200, 201} а также для сополимеризации или получения блоксополимеров Ст с другими мономерами, чаще всего акрилатами.^{202–204}

Диссоциация аллоксиаминов при высоких температурах (выше 135°C) подробно изучена на примере 1-метилбензилокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидина²⁰⁵ и его производных, образующихся при распаде ПБ в Ст.¹⁴¹ Процесс протекает по двум направлениям: с образованием активного углеводород-

[¶] Термин инифтер происходит от английской аббревиатуры iniferter, составленной из названий элементарных стадий радикальной полимеризации: ini (initiation — инициирование), fer (transfer — передача), ter (termination — обрыв).^{117, 124}

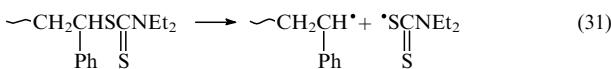
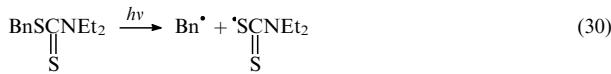
ного и стабильного нитроксильного радикала (именно эта реакция ответственна за «живую» полимеризацию); с образованием ненасыщенного углеводорода и гидроксиламина (реакция гидридного переноса).

Авторы работ^{206–209} использовали алcoxамины на основе ТЕМПО для синтеза густосетчатых стеклообразных полимеров по «псевдоживому» механизму в условиях радикальной трехмерной полимеризации на примере сополимеризации Ст с МА. В результате реализации «псевдоживой» полимеризации удалось заметно сдвинуть в область более глубокой конверсии (> 17–35%) точку, при которой образуется непрерывная сетка, по сравнению с обычной трехмерной радикальной полимеризацией.

Более эффективным способом расширения области применения алcoxаминов явилась блоксополимеризация Ст и его аналогов с акрилатами. Блоксополимеры на основе ПС и сополимера Ст с акрилатами с большим содержанием Ст в присутствии алcoxаминов подробно рассмотрены в обзорах^{120, 210} и монографиях^{76, 119}.

В качестве фотоинициаторов широко изучены производные тиокарбаматов.^{124, 170–174} В отличие от инициаторов, распадающихся при высокой температуре, тиокарбаматы подвержены фотораспаду под действием УФ-излучения при значительно более низких температурах, чем алcoxамины. Полимеризация Ст в их присутствии имеет все основные признаки «псевдоживой» полимеризации.^{173, 174}

Исследование распада S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамата и ПС, содержащего концевую дитиокарбаматную группу, под действием УФ-света ($\lambda = 365$ нм, 25°C) с использованием метода ЭПР показало,^{120, 211} что распад происходит по одному механизму с разрывом связи C–S с образованием активного бензильного (или полистирольного) и стабильного N,N-диэтилдитиильного радикалов.



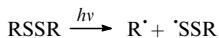
Идентичностью механизмов распада указанных соединений можно объяснить тот факт, что закономерности полимеризации в присутствии низко- и высокомолекулярных инициаторов — S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамата и ПС, содержащего концевую дитиокарбаматную группу, — оказываются качественно одинаковыми.

Исследования фото- и термораспада тиоинициаторов показали,^{212–215} что распад симметричных молекул проходит как по связи S–S



R = Ph, C(S)NAlk₂,

так и одновременно по двум связям S–S и C–S



R = C(O)Ph.

В случае несимметричных дитиокарбаматов и дитиокарбонатов с общими формулами R(CH₂)_nSC(S)NAlk₂ и R(CH₂)_nSC(S)OAlk (R = Ph, R'CO) образование дитиильных (стабильных) радикалов, необходимых для осуществления полимеризации по «псевдоживому» механизму, наблюдается лишь для соединений BnSC(S)NAlk₂, BnSC(S)OAlk и AlkCOOCH₂SC(S)NAlk₂.^{216–218}

К рассматриваемому классу инициаторов можно отнести ГФЭ,^{148–150} тетрафенилэтан^{117, 151–154} и бис(триметилсилокси)тетрафенилэтан,^{117, 155} распадающиеся в условиях полимеризации с образованием симметричных малоактивных радикалов, но только в том случае, если добавки этих соединений вводят без инициатора. В отсутствие активного конкурента — инициатора — малоактивный радикал успевает атаковать мономер и участвует в стадии инициирования полимеризации. Однако в сравнении с процессом, инициированным ДАК или органическим пероксидом, скорость полимеризации в присутствии ГФЭ и аналогичных ему тетрафенилэтана, бис(триметилсилокси)тетрафенилэтана, намного меньше.

К другому типу инициаторов относится фенилазотрифенилметан (ФАТ), использование которого в качестве инициатора «псевдоживой» полимеризации MMA впервые описали Отсу и Матсумото.¹¹⁷

Термораспад ФАТ происходит по связи C–N с высокой скоростью, сопровождается выделением азота и приводит к образованию фенильного и трифенилметильного радикалов по следующей схеме:

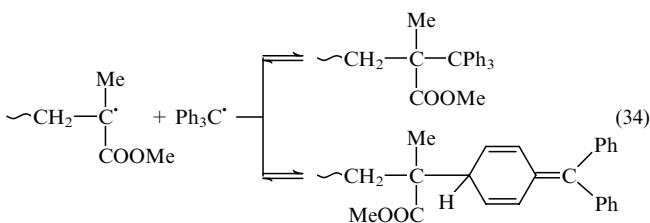


Активные фенильные радикалы инициируют полимеризацию, а достаточно стабильные трифенилметильные радикалы участвуют лишь в актах обрыва цепи макрорадикалами с образованием концевой связи. Последняя, как было сказано выше, является достаточно термолабильной и ее гомолитический распад приводит к реинициированию полимеризации. Установлено, что до степени конверсии ~2% скорость полимеризации MMA,^{148, 175} а также МА¹⁷⁶ увеличивается (аналогично процессу в присутствии ГФЭ), затем, в переходной области до степеней конверсии 5–15% она заметно понижается, после чего начинается постепенное автоускорение реакции. Зависимость ММ от глубины конверсии для образцов полимеров линейна до степени конверсии 50%.

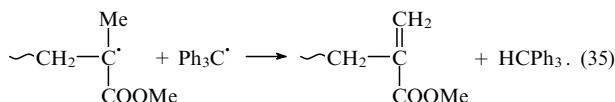
Характер изменения ММР в ходе полимеризации оказывается специфическим: полимеры, полученные в интервале степеней превращения от 1 до 7%, характеризуются унимодальными ММР и представляют собой олигомерные продукты. С ростом конверсии кривые ММР становятся бимодальными — образуется вторая мода, которая по ходу полимеризации сдвигается в область более высоких ММ, и ее площадь последовательно увеличивается. Положение олигомерной моды при этом не меняется, однако ее площадь постепенно уменьшается. При глубоких степенях превращения, близких к предельным, олигомерная мода полностью исчезает, и ММР образовавшегося ПММА и полиметилакрилата снова оказываются унимодальными. Подобные закономерности изменения ММР наблюдаются в случае «псевдоживой» полимеризации MMA с участием стабильных тритильтальных радикалов.^{148–150} Очевидно, что в основе механизма образования ПММА в присутствии ФАТ лежат те же процессы, что и при инициировании ДАК с ГФЭ^{148–150} (см. предыдущий раздел).

Авторами работ^{148, 175} выявлена интересная особенность процесса полимеризации MMA в присутствии ФАТ. Начиная с некоторой глубины конверсии (40–50%) мода ММР переходит сдвигаться в высокомолекулярную область, т.е. вклад «псевдоживой» полимеризации в образование полимера заметно уменьшается. По мнению авторов указанных работ, это может быть связано с тем, что тритильтный радикал способен инициировать полимеризацию акрилата, что приводит к образованию обычного «мертвого» полимера, и этот процесс более активен на глубоких степенях превращения. Кроме того, причиной накопления «мертвого» полимера являются в системе побочные реакции, приводящие к дезактивации лабильной связи макроинициатора: изо-

меризация трифенилметильного радикала и его последующее присоединение к макрорадикалу, протекающее наряду с образованием лабильной связи²¹⁹

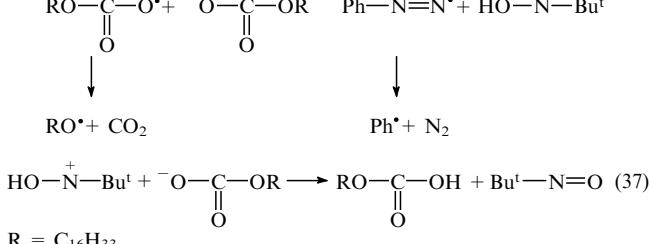
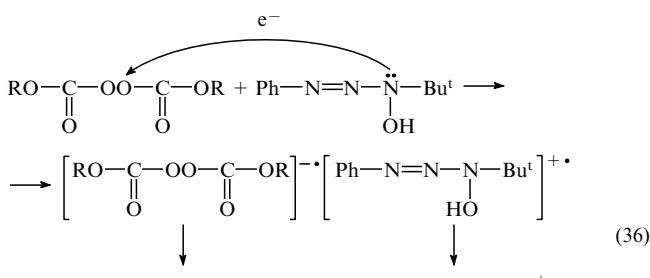


а также реакция диспропорционирования этих радикалов²¹⁹



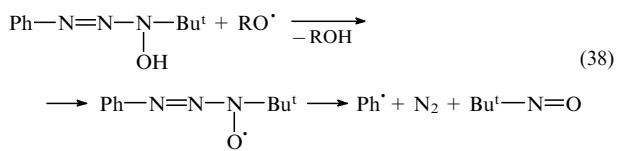
Как отмечалось выше, распад симметричных молекул тиоинифертеров проходит как по связи S–S, так и одновременно по двум связям S–S и C–S (см. уравнения (32) и (33)). В первом случае образуются симметричные S-центрированные радикалы, которые в отсутствие ДАК или пероксида способны инициировать полимеризацию. Выше обсуждались данные об использовании КДС в качестве регулирующей добавки при сополимеризации виниловых мономеров.^{158, 159} Стабильный S-центрированный радикал, образующийся в соответствии с уравнениями (32) и (33) в указанных условиях, выступает как инициатор, и как регулятор роста цепи и может быть отнесен к рассматриваемому классу инифертеров, так как в концевой группе сополимера лабильной является связь C–S.

Оригинальные бинарные инициаторы-регуляторы роста полимерной цепи на основе окситриазенов и окислителей (оксиды металлов, органические и неорганические пероксиды и гидропероксиды) предложены в работах^{179–182}. Методом ЭПР установлено, что благодаря одновременному генерированию в системе активных фенильных радикалов (инициаторов роста) и нитрозосоединений, которые могут взаимодействовать с радикалами роста с образованием нитроксильных радикалов, контролирующих рост цепи, указанные системы способны, с одной стороны, инициировать радикальную полимеризацию, а с другой — регулировать рост цепи.



Возможность реализации аналогичного механизма одноэлектронного переноса при взаимодействии ацильных пероксидов с замещенными аминами была установлена ранее в работе²²⁰.

Кроме того, не исключено протекание вторичных реакций с участием алcoxильных радикалов пероксида и триазена, приводящих к распаду последнего.

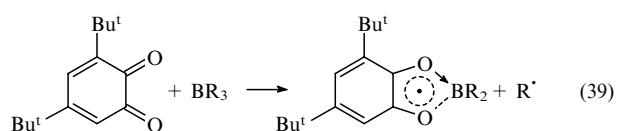


Присутствие нитроксильных радикалов в полимеризате было зафиксировано методом ЭПР в технике спиновой ловушки (триплет с константой расщепления на азоте $a_N = 15.6 \text{ Гц}$, принадлежащий аддукту взаимодействия нитрозосоединения с полиметилметакрилатным радикалом).

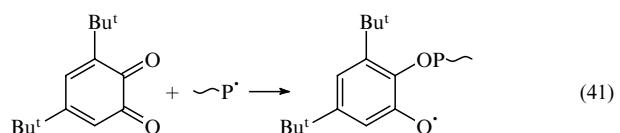
Полимеризация MMA в присутствии окситриазена, как и в случае МНП,^{163, 166–168} протекает в сравнительно мягком температурном режиме (50–60°C) и имеет характерные для «псевдоживой» полимеризации особенности: отсутствие гель-эффекта при полимеризации до глубоких степеней конверсий, линейное наращивание ММ с глубиной конверсии, относительно низкая полидисперсность и т.д.^{179–182} Таким образом, указанные системы можно рассматривать как своеобразный бинарный инифертер.

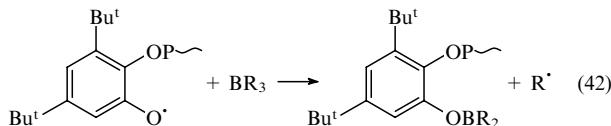
Еще одним примером необычных инициаторов-регуляторов роста полимерной цепи являются композиции на основе пространственно затрудненных хинонов ЭОС. Так, в работах^{177, 178} установлено, что 3,5-ди-*трет*-бутилхинон, традиционно используемый в качестве ингибитора радикальных процессов, в комбинации с триалкилбораном способен не только эффективно инициировать радикальную полимеризацию различных мономеров, но и регулировать рост полимерной цепи по «псевдоживому» механизму. Методом ЭПР, а также с помощью кинетических исследований установлено, что скорость полимеризации MMA в этом случае сравнима со скоростью полимеризации акриловых мономеров на традиционных радикальных инициаторах — ДАК и ацильных пероксидах, а в ряде случаев даже превышает ее.

Анализ полученных данных показывает, что в системе протекают несколько процессов. С одной стороны, это взаимодействие хиона, например, с ТИББ, в результате которого появляются радикалы, ведущие полимеризацию.



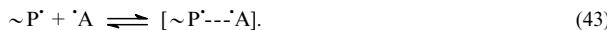
Предположение о протекании реакции (39) высказывалось в работах^{221, 222} (оно было сделано с учетом результатов исследования методом ЭПР взаимодействия алкильных производных элементов третьей группы, в частности, соединений галлия, с хионаами). С другой стороны, радикалы роста могут взаимодействовать с хионаами с образованием кислородцентрированных радикалов феноксильного типа, которые, реагируя с ТИББ, генерируют новые алкильные радикалы,²²³ инициирующие полимеризацию.



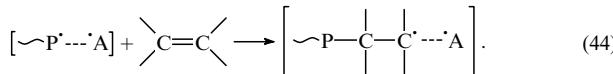


P — радикал роста (полимерный радикал).

Зависимость ММ полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии системы 3,5-ди-*трет*-бутилхинон—ТИББ, от конверсии меняется линейно в широком интервале значений — от 17 000 до 200 000. С ростом конверсии мода ММР полимера последовательно смещается в высокомолекулярную область. Такая зависимость ММ полимера от конверсии характерна для роста цепи по механизму «псевдоживых цепей», в том числе в присутствии инифертеров. Из уравнения (39) видно, что в результате взаимодействия компонентов бинарного инициатора 3,5-ди-*трет*-бутилхинон—ТИББ образуется активный алкильный радикал R·, способный инициировать полимеризацию, а также стабильный радикал (A), который может координироваться с радикалом роста с образованием лабильной связи.



Рост полимерной цепи происходит по ступенчатому механизму в результате последовательных актов распада концевой лабильной связи $[\sim \text{P}^\cdot \cdots \cdot \text{A}]$ и последовательного присоединения некоторого числа мономерных звеньев и образования новой лабильной связи по схеме



Следовательно, хиноны в композиции с ЭОС выступают в качестве своеобразных низкотемпературных бинарных инифертеров. В данном случае «активный» радикал (R·), инициирующий полимеризацию, и стабильный радикал (A), контролирующий рост полимерной цепи, образуются непосредственно в реакционной системе в результате взаимодействия компонентов бинарного инициатора между собой (см. уравнения (39)–(43)).

Аналогичные закономерности характерны и для некоторых других хинонов и ЭОС третьей—пятой групп.²²⁴

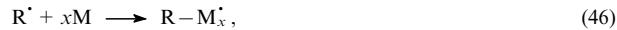
Оригинальные инициаторы-регуляторы роста полимерной цепи на основе пространственно затрудненных триалкилборанов и окислителей предложены Чангом с соавт.²²⁵ Для регулирования роста цепи полимеризации MMA авторы впервые использовали стабильные борсодержащие радикалы, образующиеся при окислении кислородом 1-октил-9-борбициклононана. Отмечается, что при использовании этой добавки наблюдаются все закономерности, характерные для «псевдоживой» радикальной полимеризации. Принципиально важно, что, в отличие от большинства известных систем, в данном случае процесс протекает при комнатной температуре, это позволяет избавиться от нежелательной термической составляющей процесса, резко ухудшающей ММР полимера.

4. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей в присутствии элементоорганических соединений

Использование ЭОС в качестве регуляторов роста цепи при «псевдоживой» радикальной полимеризации виниловых мономеров открывает перспективы моделирования процессов по «псевдоживому» механизму за счет индивидуальных особенностей атома металла или металлоида в ЭОС.

К настоящему времени изучены процессы, в которых в качестве регуляторов роста полимерной цепи используют галогениды переходных ЭОС.^{76, 119, 226–228}

Известно,²²⁹ что взаимодействие галогенидов переходных металлов с общей формулой $X^n-Y_m-L_x$ (X — переходный металл, n — валентность металла, Y — анионы хлора или брома, L — органические лиганды, чаще всего основания Льюиса) в низшей степени окисления с алкилгалогенидами (RX) происходит при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ с образованием алкильных радикалов R·, способных инициировать полимеризацию. Одновременно происходит окисление переходного металла по обратимой реакции Хараша.²²⁹



M — мономер.

Проведение этой реакции в среде виниловых мономеров позволило осуществить пофрагментарный рост полимерной цепи, т.е. реализовать режим «псевдоживых» цепей.

В настоящее время в качестве регулирующих добавок используют широкий круг ЭОС (производных меди, железа, палладия и др.), в состав которых в качестве органических лигандов чаще всего входят 2,2'-бипиридин,^{230, 231} 4,4-ди(5-нонил)-2,2'-пиридин,^{232–236} трифенилfosфин^{226–228, 237} и т.п. Из алкилгалогенидов, как правило, применяют алкил(арил)-и диалкил(диарил)алкиларилбромиды.^{226, 230, 232, 233, 235, 236}

Для целого ряда виниловых мономеров: Ст,^{226, 228, 232–235} МА,^{233, 234} MMA,^{226, 232, 234, 237–239} АН²³⁰ и др. осуществлен процесс ATRP (см. окислительно-восстановительную реакцию (45)). Скорость этого процесса достаточно высока, поэтому происходит практически одновременное инициирование всех полимерных цепей, что, в свою очередь, позволяет получать полимеры с полидисперсностью, близкой к единице (1.05–1.30).^{227, 228, 230, 232–239} В отличие от рассмотренных выше регулирующих добавок на основе стабильных радикалов агенты ATRP не встраиваются в полимерную цепь, поэтому их можно считать аналогами катализаторов.

Наряду соединениями переходных металлов (например, как в случае ATRP) для осуществления «псевдоживой» полимеризации используют и другие ЭОС. Так, еще в 1970-е годы академиком Г.А.Разуваевым и соавт.^{240, 241} были синтезированы блоксополимеры MMA с АН при радикальном инициировании ртуть- и оловоорганическими соединениями. Методом эмиссионной спектроскопии установлено, что ПММА содержит в конечных группах ртуть, и в дальнейшем эти макромолекулы могут выступать своеобразными макроинициаторами. Молекулярная масса вторичного полимера в два раза больше, чем исходного, что косвенно подтверждает возможность реализации механизма «псевдоживой» полимеризации.

IV. Особенности гомо- и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии элементоорганических соединений пятой группы

Координационно-ненасыщенные ЭОС второй и особенно третьей группы принимают непосредственное участие в стадии роста цепи. Добавки производных элементов четвертой и пятой групп также влияют на элементарные стадии полимеризации. Такие соединения содержат вакантные d-орбитали, за счет которых возможно проявление свойств акцепторов электронной плотности.

Хлорид олова(IV), а также тетрахлоргерман могут эффективно влиять на сополимеризацию эфиров МАК с MMA.^{51, 52} Введение 1 мол. % указанных соединений в полимеризат приводит к образованию чередующихся сополимеров. В отличие от этих соединений, добавки тетрабутилолова практически не влияют ни на скорость полимеризации, ни на ММ полимеров. Вероятно, это связано с тем, что вакантные

d-орбитали атома олова удалены от ядра, поэтому их акцептирующая способность слишком мала, чтобы активировать радикал роста. Электронодонорные алкильные радикалы также не способствуют повышению координационной способности ЭОС. Данные по сополимеризации MMA с МАК в присутствии добавок тетрабутилолова подтверждают вывод о том, что активность мономеров и растущих макрорадикалов практически не меняется.

В то же время регулирующий эффект галогенидов элементов четвертой группы на процесс сополимеризации акрилатов, описанный в работах^{51, 52}, может быть объяснен тем, что неорганические кислоты Льюиса обладают большей способностью к образованию межмолекулярных комплексов, чем органические соединения тех же элементов.

Особое положение занимают ЭОС пятой группы, поскольку содержат, с одной стороны, неподеленную электронную пару на *p*-орбитали, доступную для нуклеофильной атаки, а с другой стороны, вакантные *d*-орбитали, за счет которых возможно проявление электроно-акцепторных свойств.

В работах^{242, 243} установлено, что добавки алкильных производных висмута и сурьмы непосредственно влияют на кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров. Так, скорость полимеризации БА и ВА в присутствии катализитических количеств триизобутиловисмута увеличивается более чем на порядок. Причем добавки триэтилсурьмы значительно ускоряют полимеризацию акрилатов не только в массе, но и в растворе этилацетата — полярного растворителя, являющегося по своему электронному строению гидрированным аналогом MMA и содержащего (как и мономер) сложноэфирную группу, которая способна координироваться с акцепторами электронной плотности. Органические соединения висмута и сурьмы, как и ЭОС третьей группы, не оказывают существенного каталитического влияния на распад такого инициатора, как ДАК, ни в среде инертных углеводородов, ни в присутствии добавок виниловых мономеров.⁵³

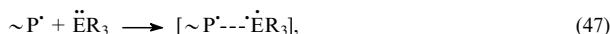
Таким образом, приведенные выше данные однозначно свидетельствуют о том, что ускорение полимеризации акриловых мономеров в присутствии ЭОС пятой группы связано с непосредственным участием последних в стадии роста цепи.

Следует отметить, что при полимеризации ВА и БА катализитические количества ЭОС гораздо сильнее ускоряют рост цепи, чем в случае MMA, что хорошо согласуется с результатами исследований влияния ЭОС третьей группы на полимеризацию акрилатов.

Устойчивые к окислению кислородом воздуха фенильные производные элементов пятой группы также несколько активируют процесс полимеризации MMA. Причем ускоряющее действие таких производных уменьшается в ряду $\text{Ph}_3\text{Bi} > \text{Ph}_3\text{Sb} > \text{Ph}_3\text{As}$, что соответствует характеру изменения нуклеофильных свойств этих соединений.

Очевидно, что влияние органических производных элементов пятой группы на полимеризацию акриловых мономеров прямо связано с наличием неподеленной электронной пары на *p*-орбитали. В пользу этого вывода свидетельствует и тот факт, что при введении в полимеризат пентафенилсурьмы скорость полимеризации и ММ полимеров практически не изменяются.^{242, 243}

Вероятно, в процессе роста макрорадикал взаимодействует с атомом металла ЭОС с образованием четырехкоординационного радикального комплекса.

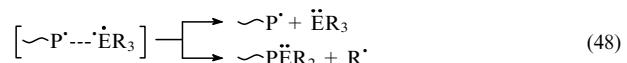


где $\sim\text{P}^{\cdot}$ — растущий макрорадикал; Е — элемент пятой группы (сурьма, висмут); R = Et, Ph, Biⁱ.

Известно,⁵⁶ что наличие неподеленной электронной пары на *p*-орбитали, а также свободных *d*-орбиталей приводит к

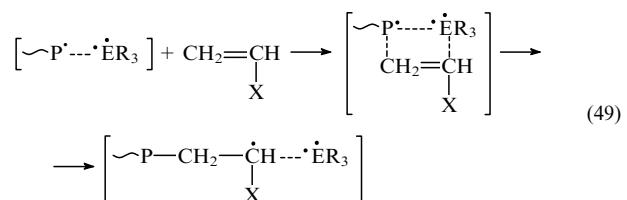
тому, что элементы пятой группы способны расширять свои валентные оболочки. Методом ЭПР показано,⁵⁶ что соединения трехвалентных элементов пятой группы могут реагировать со свободными кислород- и углеродцентрированными радикалами, при этом координационное число увеличивается до четырех и образуются соответствующие интермедиаты (процесс (47)).

Образовавшаяся связь $[\sim\text{P}^{\cdot}\text{---}\dot{\text{E}}\text{R}_3]$ между растущим макрорадикалом и элементом пятой группы является лабильной и может распадаться как с образованием исходных соединений (ЭОС и радикала роста, который далее может продолжить полимеризацию), так и с «выбросом» радикала из элементоорганического соединения ($\text{S}_{\text{R}2}$ -замещение).



Таким образом, реализуется один из вариантов участия ЭОС в стадии передачи цепи и регулирования ММ.

Не исключено, что в присутствии координационно-ненасыщенных ЭОС рост цепи происходит в результате внедрения мономера по лабильной связи $[\sim\text{P}^{\cdot}\text{---}\dot{\text{E}}\text{R}_3]$ с образованием нового координационно-связанного макрорадикала.



Следовательно, ЭОС, координируясь с растущим макрорадикалом, принимает непосредственное участие в стадии роста и препятствует бимолекулярному обрыву цепи за счет взаимной рекомбинации растущих макрорадикалов. Процессы такого типа можно рассматривать как один из вариантов «псевдоживой» полимеризации.

Выше отмечалось, что увеличение скорости комплексно-радикальной полимеризации в присутствии галогенидов металлов можно объяснить циклическим механизмом роста цепи.⁵ Подобно ЭОС третьей группы, алкильные производные сурьмы и висмута более активно влияют на рост цепи при полимеризации ВА и БА, чем при полимеризации MMA.^{242, 243} Поскольку распределения электронной плотности в молекулах эфиров акриловой и метакриловой кислот (например, MMA и БА) различаются незначительно,⁷⁹ можно предположить, что определяющую роль в изменении кинетических параметров их полимеризации (в частности, значения константы скорости роста цепи) играют стericеские факторы. Отсутствие заместителей при центральном атоме углерода в бутилакрилатном радикале делает реакционный центр более доступным для координации с ЭОС и последующего роста цепи, чем в случае MMA (третичный радикал).

В пользу предложенного выше механизма роста цепи свидетельствует и отсутствие ингибирующего эффекта при совместном введении гидрохинона и триэтилсурьмы в полимеризат.⁵³ Элементоорганическая добавка, вступая в координационное взаимодействие с растущим макрорадикалом, «блокирует» реакционный центр и препятствует его взаимодействию с ингибитором. Как следствие, скорость полимеризации и ММ полимеров в присутствии гидрохинона и триэтилсурьмы практически не меняются.

Характер влияния бензохинона (более эффективного ингибитора радикальной полимеризации) на кинетические закономерности исследуемых процессов определяется кон-

центрацией хинона в мономерной смеси.⁵³ При отношении [бензохинон]:[триэтилсурьма] < 1 скорость полимеризации практически не меняется. Напротив, в избытке хинона наблюдается замедление полимеризации.

Такой характер, вероятно, свидетельствует о протекании по меньшей мере двух независимых процессов. С одной стороны, это быстрая реакция триэтилсурьмы с бензохиноном, в результате которой хинон восстанавливается в гидрохинон.^{244,245} Гидрохинон, как указывалось выше, мало влияет на кинетику полимеризации акриловых мономеров в присутствии ЭОС пятой группы. С другой стороны, при отношении [бензохинон]:[триэтилсурьма] > 1 избыток бензохинона взаимодействует с растущими макрорадикалами с образованием стабильных феноксильных радикалов, в результате полимеризация также замедляется. Значительное снижение молекулярной массы ПММА при введении хинона подтверждает его участие в стадии обрыва цепи.²⁴³

Элементоорганические соединения пятой группы влияют не только на скорость полимеризации виниловых мономеров, но и регулируют ММ полимеров, причем наблюдаемый эффект проявляется ярче, чем при добавлении триалкилборанов.⁵³

Введение триэтилсурьмы в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значительно снижает ММ полибутилакрилата при полимеризации как в масле, так и в растворе этилацетата.²⁴³ Молекулярная масса полимера уменьшается с увеличением концентрации ЭОС: при введении 0.8 мол.-% триэтилсурьмы она убывает более чем на порядок. Константа скорости передачи цепи на триэтилсурьму составляет 0.118, что существенно превышает соответствующее значение в случае передачи цепи на мономер (0.003).

Рассчитанные на основании экспериментальных данных константы скорости передачи цепи на триизобутильвисмут при полимеризации MMA и BA соответственно равны 0.011 и 0.71.^{242,243} Полученные значения передачи цепи на алкилы сурьмы и висмута существенно превышают аналогичные параметры для ТИББ ($1 \cdot 10^{-2}$ и $2.2 \cdot 10^{-2}$ для MMA и BA соответственно).^{20,53} Столь высокие значения констант скорости передачи цепи при полимеризации BA и VA могут быть обусловлены протеканием двух процессов с участием макрорадикала и ЭОС. Один из них — свободнорадикальное замещение алкильного радикала в сурьма- и висмутоганических соединениях растущим полимерным радикалом, происходит по схеме, аналогичной приведенной выше для триалкилборанов (см. уравнения (4) и (5)). Константа скорости замещения алкильных радикалов в триэтилсурьме кислородцентрированными радикалами $\sim 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{246,247}).

Второй процесс, который также будет способствовать регулированию ММ полимера, — отрыв атома водорода от алкильной группы ЭОС растущим макрорадикалом (аналогично уравнению (6)). Протекание подобной реакции было однозначно доказано методом ЭПР в технике спиновых ловушек при исследовании влияния малых добавок метилакрилата и других акриловых мономеров на регулирование молекулярной массы ПММА при полимеризации с участием элементоорганических инициаторов.¹¹³

Установлено, что подобно триалкилборанам, органические соединения сурьмы и висмута также влияют на состав сополимеров. Так, в случае пары мономеров MMA – МАК при добавлении триэтилсурьмы в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, наблюдается переход от одностороннего обогащения ($r_{\text{МАК}} = 1.40$, $r_{\text{ММА}} = 0.08$) к строгому чередованию звеньев в сополимере.²⁴³ Появление эффекта чередования звеньев в таком процессе можно объяснить повышением скорости перекрестного роста в результате образования циклического реакционного комплекса с участием мономера, растущего макрорадикала и ЭОС. Заметим,

что, как и в случае использования ТИББ, плато на кривой составов соответствует содержанию МАК в сополимере, равному 0.66 мол.%. Это свидетельствует об участии МАК в виде димера в стадии роста цепи.²⁴³ Триэтилсурьма несколько влияет и на закономерности сополимеризации МАК с электронодонорным мономером Ст:⁵³ введение триэтилсурьмы значительно увеличивает скорости сополимеризации, однако при этом практически не меняются состав сополимеров и относительные активности мономеров.

Наблюдаемое отличие от сополимеризации пары мономеров МАК – MMA обусловлено принципиально различным строением MMA (акцептор электронной плотности) и Ст (донор электронной плотности), а также соответствующих макрорадикалов.

Таким образом, ЭОС пятой группы непосредственно участвуют в элементарных стадиях полимеризации виниловых мономеров и являются эффективными регуляторами кинетики полимеризации, ММ и состава сополимеров как в массе, так и в растворе.

V. Заключение

Разработанные к настоящему времени эффективные методы регулирования реакционной способности макрорадикалов позволяют получать однородные по составу и молекулярной массе гомо- и сополимеры. Регулирование осуществляется путем эффективного влияния на элементарные процессы полимеризации, в том числе на стадию роста полимерной цепи: в результате введения чрезвычайно малых количеств активных добавок удается достичь существенного и, главное, целенаправленного изменения реакционной способности макрорадикалов и обеспечить планомерное управление ростом полимерной цепи. Принципиально важно, что некоторые ЭОС, спиновые ловушки, инифильтеры и другие рассмотренные выше регуляторы роста цепи активны в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, и в перспективе могут быть использованы в промышленном синтезе полимеров.

Приведенный выше анализ литературных данных позволяет, на наш взгляд, говорить о значительных достижениях в развитии контролируемой радикальной полимеризации — нового и перспективного направления синтетической химии полимеров.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-03-33346).

Литература

- Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
- Д.Ж.Оудиан. *Основы химии полимеров*. Мир, Москва, 1974
- С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985
- G.Moad, D.H.Solomon. *The Chemistry of Free Radical Polymerisation*. Pergamon Press, Oxford, 1995
- В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
- Alternating Polymerisation*. (Ed. J.M.G.Gowie). Plenum, New York; London, 1985
- Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения*, **36**, 1574 (1994)
- Б.А.Долгоплоск, Е.И.Тиякова. *Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы*. Наука, Москва, 1981
- Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Успехи химии*, **58**, 908 (1989)
- Металлоорганические соединения и радикалы. (Под ред. М.И.Кабачника). Наука, Москва, 1985
- Д.Ф.Гришин. *Химия и хим. технологии*, **36** (1), 3 (1993)
- Е.Б.Миловская. *Успехи химии*, **42**, 881 (1973)
- Г.А.Разуваев, В.А.Додонов, Ю.А.Иванова. *Докл. АН СССР*, **250**, 119 (1980)

14. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, О.В.Золотова. *Докл. АН СССР*, **319**, 395 (1991)
15. В.А.Додонов, Ю.А.Иванова, Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева. В кн. *Новые инициирующие системы на основе бораткилов и элементоорганических моно- и дипероксидов при полимеризации винилхлорида*. НИИ полимеров, Дзержинск, 1981. С. 52
16. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 47 (1993)
17. Д.Ф.Гришин, С.В.Вашурина. *Высокомол. соединения*, **35А**, 1236 (1993)
18. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, И.Н.Аксенова. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 2070 (1993)
19. В.А.Додонов, Л.Л.Семенычева, М.Б.Горшкова. *Высокомол. соединения*, **26Б**, 101 (1984)
20. Г.А.Разуваев, В.А.Додонов, И.Н.Аксенова. *Высокомол. соединения*, **28Б**, 66 (1986)
21. В.А.Додонов, Л.Л.Семенычева, Е.В.Сазонова, Ю.А.Иванова. *Высокомол. соединения*, **25Б**, 235 (1983)
22. Л.Л.Семенычева. Дис. канд. хим. наук. Горьковский гос. ун-т, Горький, 1989
23. Д.Ф.Гришин, А.Б.Радбиль. *Высокомол. соединения*, **35А**, 1421 (1993)
24. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. *Пластмассы*, (2), 5 (1992)
25. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, М.Ю.Малеева. *Журн. прикл. химии*, **65**, 1902 (1992)
26. Л.Л.Семенычева, Д.Н.Борт, В.А.Додонов. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. (Межвузовский сборник). Горьковский гос. ун-т, Горький, 1983. С. 36
27. Д.Ф.Гришин, О.Ю.Чиняева. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 156 (1993)
28. В.А.Додонов, Л.Л.Семенычева, Ю.В.Овчинников, В.А.Титова. *Химия и хим. технология*, **36** (3), 90 (1993)
29. Д.Ф.Гришин, П.С.Размаев. *Химия и хим. технология*, **34** (8), 74 (1991)
30. В.В.Горбатов, Ю.А.Курский, Ю.А.Александров, Н.В.Яблокова. *Журн. общ. химии*, **49**, 365 (1979)
31. Ю.А.Александров, В.В.Горбатов, В.Г.Цветков, Н.В.Яблокова. *Журн. общ. химии*, **48**, 933 (1978)
32. Д.Ф.Гришин. Дис. канд. хим. наук. Горьковский политехн. ин-т, Горький, 1981
33. В.Б.Голубев, В.П.Зубов, Л.И.Валуев, Г.С.Наумов, В.А.Кабанов, В.А.Каргин. *Высокомол. соединения*, **11А**, 2689 (1969)
34. Ю.Д.Семчиков, А.Н.Егорочкин, А.В.Рябов. *Высокомол. соединения*, **15Б**, 893 (1973)
35. S.Taruke, S.Okamura. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **5**, 1083 (1967)
36. З.А.Тихонова, Ю.Д.Семчиков, А.В.Рябов, Т.И.Лигоночная. В кн. *Тр. по химии и хим. технологии*. Вып. 3. (Межвузовский сборник). Горьковский гос. ун-т, Горький, 1975. С. 21
37. T.Ikegami, J.Hirai. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 463 (1970)
38. Л.М.Дубинина, В.В.Америк, Б.А.Кренцель, Е.Ф.Петров, А.Ф.Кожевник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2667 (1979)
39. Г.А.Абакумов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **24**, 156 (1979)
40. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 137 (1993)
41. D.F.Grishin, A.A.Moikin, L.L.Semyonycheva, E.V.Kolyakina. *Polymer*, **35**, 860 (2000)
42. С.С.Иванчев, Л.Б.Шумный, В.В.Коноваленко. *Высокомол. соединения*, **22А**, 2735 (1980)
43. Л.В.Шумный, Т.А.Кузнецова, В.В.Коноваленко, С.С.Иванчев. *Высокомол. соединения*, **25Б**, 759 (1983)
44. И.Н.Аксенова. Дис. канд. хим. наук. Горьковский гос. ун-т, Горький, 1987
45. A.G.Davies, B.P.Roberts, J.S.Scaiano. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 803 (1972)
46. D.F.Grishin, A.A.Moykin. In *Proceedings of Free Radical Polymerization*. Genua, 1996. P. 47
47. С.К.Игнатов, А.Г.Разуваев, Д.Ф.Гришин, М.В.Кузнецов. *Высокомол. соединения*, **41А**, 1587 (1999)
48. Е.Б.Миловская, Т.Г.Журавлева, П.И.Долгопольская, Л.И.Веселова. *Высокомол. соединения*, **6А**, 412 (1964)
49. Д.Ф.Гришин, А.А.Мойкин. *Высокомол. соединения*, **38Б**, 1909 (1996)
50. V.A.Kabanov. In *Proceedings of International Symposium of Macromolecular Chemistry, IUPAC*. Budapest, 1969. Р. 435
51. Л.А.Смирнова, Т.Е.Князева, Ю.Д.Семчиков, Ш.И.Модева, А.Н.Егорочкин, Г.С.Калинина, Е.Г.Лютин. *Высокомол. соединения*, **22А**, 2137 (1980)
52. С.А.Булгакова, Л.А.Смирнова, Ю.Д.Семчиков, Т.Е.Князева, Ш.И.Модева. *Высокомол. соединения*, **23**, 691 (1981)
53. А.А.Мойкин. Дис. канд. хим. наук. Нижегородский гос. ун-т, Нижний Новгород, 1998
54. А.Н.Несмиянов, Р.А.Соколик. *Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий)*. Химия, Москва, 1964
55. A.D.Jenkins, A.Ledwith. *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*. Wiley-Interscience, London, 1971
56. К.Ингольд, Б.Робертс. *Реакции свободно-радикального замещения*. Мир, Москва, 1974
57. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, В.К.Черкасов, Г.А.Разуваев. *Высокомол. соединения*, **24А**, 451 (1982)
58. Д.Ф.Гришин. Дис. д-ра хим. наук. Нижегородский гос. ун-т, Нижний Новгород, 1994
59. Б.А.Долгоплоск, Е.И.Тинякова. *Металлоорганический катализ в процессах полимеризации*. Наука, Москва, 1985
60. Б.А.Долгоплоск, Е.И.Тинякова. *Генерирование свободных радикалов и их реакции*. Наука, Москва, 1982
61. J.Grotewold, E.A.Lissi, A.E.Villa. *J. Polym. Sci. A*, **6**, 3121 (1968)
62. F.S.Arimoto. *J. Polym. Sci. A*, **4**, 275 (1966)
63. E.Arancibia, J.Grotewold, E.Lissi, A.Villa. *J. Polym. Sci. A*, **7**, 3430 (1969)
64. J.Grotewold, M.Hirschler. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 393 (1977)
65. В.А.Додонов, И.Н.Аксенова, С.Н.Забурдяева. *Высокомол. соединения*, **34Б**, 34 (8) (1992)
66. F.G.Sattor, R.D.Lundberg. *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, **10**, 583 (1972)
67. M.Hirooka. *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, **10**, 171 (1972)
68. J.Furukawa, S.Tsuruta, J.Kiji. *J. Polym. Sci. A*, **11**, 1819 (1973)
69. Д.Ф.Гришин. *Успехи химии*, **62**, 1007 (1993)
70. В.Б.Голубев. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1987
71. Б.М.Михайлов, Ю.Н.Бубнов. *Борогенные соединения в органическом синтезе*. Наука, Москва, 1977
72. Г.А.Абакумов. В кн. *Металлоорганические соединения и радикалы*. Наука, Москва, 1985. С. 85
73. Y.Florenscy, M.Kuran, A.Pasynkewich, K.Kwes. *J. Organomet. Chem.*, **112**, 21 (1976)
74. Г.А.Толстиков, В.П.Юрьев. *Алюминийорганический синтез*. Наука, Москва, 1976
75. J.Grotewold, M.Hirschier. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 383 (1977)
76. K.Matyjaszewski. *Controlled Radical Polymerisation*. Oxford University Press, Oxford, 1998
77. *Новое в чередующейся сополимеризации*. (Под ред. Б.А.Кренцеля). ИНХС АН СССР, Москва, 1983
78. Дж.Фурукава. *Высокомол. соединения*, **21А**, 2591 (1979)
79. Ю.А.Эйзнер, Б.Л.Ерусалимский. *Электронный аспект реакций полимеризации*. Химия, Ленинград, 1976
80. Д.Ф.Гришин, А.Б.Радбиль, Т.И.Радбиль. *Высокомол. соединения*, **36А**, 1256 (1994)
81. В.Ф.Куликова, И.В.Савинова, В.П.Зубов, В.А.Кабанов, П.С.Пулак, В.А.Каргин. *Высокомол. соединения*, **9А**, 299 (1967)
82. В.П.Зубов. Автореф. дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1970
83. З.В.Орлова. Дис. канд. хим. наук. НИИ полимеров, Дзержинск, 1983
84. М.М.Гудимов, Б.В.Перов. *Органическое стекло*. Химия, Москва, 1983

85. В.А.Додонов, А.Э.Цветков, Л.В.Адаевская. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. Горьковский гос. ун-т, Горький, 1985. С. 28
86. В.А.Додонов, А.Э.Цветков, С.С.Долинин. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. Горьковский гос. ун-т, Горький, 1985. С. 16
87. Ю.Д.Семчиков. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Горьковский гос. ун-т, Горький, 1974
88. В.А.Додонов, О.Ю.Чиняева, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения*, **33Б**, 470 (1991)
89. Н.Hirai, K.Takenchi. *Macromol. Rapid. Commun.*, **1**, 541 (1980)
90. Н.Hirai, K.Takenchi, M.Kamiyama. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2581 (1981)
91. Пат. 4121032 США; РЖХим., 11 С 225П (1979)
92. Пат. 5220512 Япония; РЖХим., 4 С 224П (1977)
93. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, О.Ю.Золотова. *Высокомол. соединения*, **33Б**, 643 (1991)
94. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. *Химия и хим. технология*, **35** (9), 107 (1992)
95. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, О.Ю.Золотова, В.К.Черкасов. *Высокомол. соединения*, **34А** (7), 33 (1992)
96. Л.Н.Нистратова, Е.Р.Никфорова, Ю.Д.Семчиков. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. Горьковский гос. ун-т, Горький, 1985. С. 96
97. L.J.Young. *J. Polym. Sci.*, **54**, 411 (1961)
98. Ю.Д.Семчиков. *Высокомол. соединения*, **32А**, 243 (1990)
99. Д.Ф.Гришин, Т.В.Захарова. *Высокомол. соединения*, **34Б** (7), 18 (1992)
100. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, Е.В.Бобина. *Высокомол. соединения*, **34Б** (4), 41 (1992)
101. Н.А.Копылова, Е.Г.Кабанова, Н.В.Яблокова, Ю.Д.Семчиков, В.А.Пузанкова. *Высокомол. соединения*, **31А**, 301 (1989)
102. Н.А.Копылова, Н.В.Яблокова, Т.М.Писарева, Е.Г.Кабанова, Ю.Д.Семчиков, Ю.А.Александров. *Высокомол. соединения*, **29Б**, 506 (1987)
103. В.А.Мягченков, С.Я.Френкель. *Композиционная неоднородность сополимеров*. Химия, Ленинград, 1988
104. В.А.Мягченков, Е.В.Кузнецов, О.А.Исхаков, В.М.Лучкина. *Высокомол. соединения*, **5**, 724 (1963)
105. Д.Ф.Гришин. *Химия и хим. технология*, **41** (11), 69, (1998)
106. Д.Ф.Гришин, В.Б.Жислина. *Химия и хим. технология*, **35** (7), 47 (1992)
107. Р.А.Тертерян. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 21. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1986. С. 96
108. Г.П.Белов. *Пластмассы*, (11), 29 (1980)
109. A.Misono, Y.Uchida, K.Yamada. *J. Polym. Sci.*, **5**, 401 (1967)
110. A.Misono, Y.Uchida, K.Yamada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2366 (1967)
111. А.с. 1700010 СССР; Бюл. изобрет., (47), 97 (1991)
112. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. *Пластмассы*, (2), 5 (1992)
113. Г.А.Разуваев, В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, В.К.Черкасов. *Докл. АН СССР*, **253**, 113 (1980)
114. Е.Н.Зильберман. *Получение и свойства поливинилхлорида*. Химия, Москва, 1968
115. M.Szwarc. *Nature(London)*, **178**, 1168 (1956)
116. M.Szwarc, V.Levy, R.Mikovich. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956)
117. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
118. С.М.Мельников, Е.Н.Юдаков. В кн. *Химия*. Изд-во МГУ, Москва, 1994. С. 147
119. K.Matyjaszewski. *Controlled/Living Radical Polymerisation*. Oxford University Press, Oxford, 2000
120. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
121. *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000
122. Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **32А**, 583 (1990)
123. В.М.Лагунов, И.В.Голиков, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **29Б**, 1442 (1987)
124. С.И.Кучанов. *Успехи химии*, **60**, 1346 (1991)
125. P.Bertin, B.Boutevin, P.Gramain. In *Proceedings of Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms*. Genoa, 1996. P. 122
126. F.Takeshi, T.Tomoya. In *Proceedings of Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms*. Genoa, 1996. P. 63
127. A.A.Ilin, B.R.Smirnov, N.V.Ribin, I.V.Golikov, M.M.Mogilevich. In *Proceedings of Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms*. Genoa, 1996. P. 206
128. W.Devonport, L.Michalak, E.Malmstrom, M.Mate, K.Bulent, C.J.Hawker, G.G.Barclay, R.Sinta. *Macromolecules*, **30**, 1929 (1997)
129. М.Ю.Заремский, Ю.И.Стояченко, А.В.Плуталова, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **41А**, 389 (1999)
130. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto, J.-S.Wang. *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 306 (1995)
131. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto. *Macromol. Symp.*, **98**, 73 (1995)
132. D.Mardare, T.Shigemoto, K.Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35**, 557 (1994)
133. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto, J.-S.Wang. *Macromol. Symp.*, **95**, 217 (1995)
134. T.Fukuda, A.Goto, K.Ohno. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 151 (2000)
135. N.A.Listigovers, M.K.Georges, P.G.Odell, B.Keoshkerian. *Macromolecules*, **29**, 8992 (1996)
136. D.Mardare, T.Shigemoto, K.Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35**, 778 (1994)
137. E.Yoshida. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 2937 (1996)
138. W.Devonport, L.Michalak, E.Malmström, M.Mate, B.Kurdi, C.J.Hawker, G.G.Barclay, R.Sinta. *Macromolecules*, **30**, 1929 (1997)
139. B.Keoshkerian, M.K.Georges, D.Boils-Boissier. *Macromolecules*, **28**, 6381 (1995)
140. P.M.Kazmaier, K.Daimon, M.K.Georges, G.K.Hamer, R.P.N.Veregin. *Macromolecules*, **30**, 2228 (1997)
141. K.Ohno, Y.Tsujii, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 2503 (1997)
142. D.Benoit, S.Grimaldi, J.Finet, P.Tordo, M.Fontanille, Y.Gnanou. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38** (1), 729 (1997)
143. M.Georges, M.Quinlan, B.Keoshkerian, P.Odell. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym.Chem.)*, **37** (2), 507 (1996)
144. А.В.Плуталова, М.Ю.Заремский, М.Г.Павлов, Е.С.Гарина М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **41Б**, 552 (1999)
145. M.Yu.Zaremetskii, Yu.I.Stoyachenko, A.V.Plutalova, E.S.Garina, M.B.Lachinov, V.B.Golubev. In *Proceedings of the 36th IUPAC Symposium on Macromolecules*. Seoul, 1996. P. 723
146. В.А.Хренов, М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Вестн. МГУ*, 9 (1997)
147. E.Yoshida, A.Sugita. *Macromolecules*, **29**, 6422 (1996)
148. Е.В.Черникова. Автореф. дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1997
149. Е.В.Черникова, З.А.Покатаева, Е.С.Гарина, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **40А**, 221 (1998)
150. Е.В.Черникова, З.А.Покатаева, Е.С.Гарина, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **40Б**, 1205 (1998)
151. A.Bledzki, D.Braun. *Makromol. Chem.*, **182**, 1047 (1981)
152. T.Otsu, A.Matsumoto, T.Tazaki. *Polym. Bull.*, **17**, 323 (1987)
153. R.Guerrero, P.Chaumont, J.E.Herz, G.Beinert. *Eur. Polym. J.*, **30**, 851 (1994)
154. L.Hajji, R.Guerrero, G.Beinert, J.E.Herz, A.Bieber, J.J.Andre. *Macromol. Theory Simul.*, 1105 (1995)
155. M.E.Leon-Saenz, G.Morales-Balado, R.Guerrero-Santos. In *Proceedings of Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms*. Genoa, 1996. P. 181
156. T.Otsu, A.Kuriyama. *Polym. J.*, **17**, 97 (1985)
157. T.Otsu, T.Tazaki. *Polym. Bull.*, **16**, 277 (1986)
158. М.Ю.Заремский, А.А.Ляхов, Е.С.Гарина, М.В.Лачинов. *Докл. АН*, **347**, 766 (1996)

159. М.Ю.Заремский, А.А.Лузин, Е.С.Гарина, В.Б.Голубев, М.Б.Лачинов. *Высокомол. соединения*, **39**А, 1286 (1997)
160. В.Е.Зубарев. *Метод спиновых ловушек*. Изд-во МГУ, Москва, 1984
161. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина. *Докл. АН*, **362**, 634 (1998)
162. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина. *Высокомол. соединения*, **41**А, 609 (1999)
163. D.F.Grishin, L.L.Semyonycheva, E.V.Kolyakina. *Mendeleev Commun.*, 250 (1999)
164. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина. *Вестн. Нижегородского ун-та. Сер. Химия*, 156 (1999)
165. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, К.В.Соколов, Е.В.Колякина. *Высокомол. соединения*, **42**Б, 1263 (2000)
166. Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, К.В.Соколов. В кн. *Второй Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI века*. Т. 1. (Тез. докл.). Черноголовка, 2000. С. 2
167. D.F.Grishin. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 172
168. E.V.Kolyakina, D.F.Grishin, L.L.Semyonycheva. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 227
169. Е.В.Колякина, Л.Л.Семенычева, Д.Ф.Гришин. *Журн. прикл. химии*, **94**, 483 (2001)
170. T.Otsu, M.Yoshida. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982)
171. P.Lambrinos, M.Tardi, A.Polton, P.Sigwalt. *Eur. Polym. J.*, **26**, 1125 (1990)
172. S.R.Turner, R.W.Blewins. *Macromolecules*, **23**, 1856 (1990)
173. С.И.Кучанов, М.Ю.Заремский, А.В.Оленин, Е.С.Гарина, В.Б.Голубев. *Докл. АН СССР*, **309**, 371 (1989)
174. М.Ю.Заремский, А.В.Оленин, Е.С.Гарина, С.И.Кучанов, В.Б.Голубев, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения*, **33**А, 2167 (1991)
175. Е.В.Черникова, Е.С.Гарина, М.Ю.Заремский, М.Б.Лачинов, А.В.Оленин, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения*, **37**А, 1638 (1995)
176. Е.В.Черникова, З.А.Покатаева, Е.С.Гарина. *Высокомол. соединения*, **42**Б, 1530 (2000)
177. Д.Ф.Гришин, А.А.Мойкин, В.К.Черкасов. *Высокомол. соединения*, **41**А, 595 (1999)
178. А.А.Мойкин, Е.П.Смирнова, Д.Ф.Гришин. В кн. *Всероссийская конференция «Металлоорганическая химия на рубеже XXI века*. Т. 3. (Тез. докл.). Москва, 1999. С. 1
179. D.F.Grishin, A.A.Moykin, E.P.Smirnova, M.V.Pavlovskaya, L.L.Semyonycheva. *Mendeleev Commun.*, 152 (2000)
180. М.В.Павловская, Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, А.А.Мойкин, Е.П.Смирнова. В кн. *Второй Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI века*. Т. 2. (Тез. докл.). Черноголовка, 2000. С. 3
181. Д.Ф.Гришин. В кн. *Международная конференция «Металлоорганические соединения — материалы будущего тысячелетия*. (Тез. докл.). Нижний Новгород, 2000. С. 58
182. М.В.Павловская, Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева. В кн. *Международная конференция «Металлоорганические соединения — материалы будущего тысячелетия*. (Тез. докл.). Нижний Новгород, 2000. С. 113
183. Пат. 4581429 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 221335 (1986)
184. C.J.Hawker. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185 (1994)
185. J.M.Catala, F.Bubel, S.O.Hammouch. *Macromolecules*, **28**, 8441 (1995)
186. R.D.Puts, D.Y.Sogah. *Macromolecules*, **29**, 3323 (1996)
187. C.J.Hawker. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **34**, 1456 (1995)
188. C.J.Hawker, J.L.Hedrick. *Macromolecules*, **28**, 2993 (1995)
189. M.O.Zink, A.Kramer, P.Nesvadba. *Macromolecules*, **33**, 8106 (2000)
190. G.Ananchenko, H.Fischer. In *Proceedings of the the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 217
191. L.Longo, R.Fusco, P.Accomazzi, L.Bonoldi, R.Po, G.Schimperna, N.Cardini. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 223
192. N.Cardini, M.Caldararo, M.Cardaci, R.Po, G.Schimperna. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 224
193. A.Kramer, P.Nesvadba, W.Wunderlich, M.-O.Zink. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 226
194. M.-O.Zink, P.Nesvadba, A.Kramer. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 228
195. P.Nesvadba, A.Kramer, W.Wunderlich, M.-O.Zink. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 229
196. T.Fukuda, T.Terauchi. *Chem. Lett.*, 293 (1996)
197. H.Fischer. *Macromolecules*, **30**, 5666 (1997)
198. D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996)
199. J.He, H.Zhang, J.Chen, Y.Yang. *Macromolecules*, **30**, 8010 (1997)
200. G.G.Barclay, C.J.Hawker, H.Ito, A.Orellana, P.R.L.Malenfant, R.F.Sinta. *Macromolecules*, **31**, 1024 (1998)
201. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997)
202. M.Yu.Zaremskii, Yu.I.Stoyachenko, V.A.Hrenov, O.A.Kononenko, N.V.Alexeev, E.S.Garina, V.B.Golubev. In *Proceedings of New Approaches Polymer Synthesis Macromolecular Formation*. St. Petersburg, 1997. P. 010
203. T.Fukuda, T.Terauchi, A.Goto, Y.Tsujii, T.Miyamoto, Y.Shimizu. *Macromolecules*, **29**, 3050 (1996)
204. C.Marestin, C.Noel, A.Guyot, J.Claverie. *Macromolecules*, **31**, 4041 (1998)
205. I.Li, B.A.Howell, K.Matyjaszewski, T.Shigemoto, P.B.Smith, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **28**, 6692 (1995)
206. A.Goto, T.Terauchi, T.Fukuda, T.Miyamoto. *Polym. Prepr. Jpn.*, **45**, 1261 (1996)
207. Г.В.Королев, М.П.Березин, Г.М.Бакова, И.С.Кочнева. *Высокомол. соединения*, **42**Б, 2190 (2000)
208. И.С.Кочнева, Г.В.Королев, М.П.Березин, Г.М.Бакова. В кн. *Второй Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика в начале XXI века*. Т. 1. (Тез. докл.). Черноголовка, 2000. С. 2
209. G.V.Korolev, L.S.Kochneva, G.M.Bakova, M.P.Berezin. In *Proceedings of the 38th Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000. Vol. 1*. Warsaw, 2000. P. 221
210. B.Ameduri, B.Boutevin, T.Endo, P.Gramain, W.Kaminsky, E.Ruckenstein. *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 87 (1997)
211. В.Б.Голубев, М.Ю.Заремский, С.М.Мельников, А.В.Оленин, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения*, **36**А, 320 (1994)
212. A.F.Barton, J.C.Bevington. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 433 (1966)
213. М.М.Зигмунт, Б.И.Шапиро, А.С.Кузьминский. *Высокомол. соединения*, **15**А, 2361 (1973)
214. T.Sato, M.Abe, T.Otsu. *Makromol. Chem.*, **180**, 1165 (1979)
215. T.Sato, M.Abe, T.Otsu. *Makromol. Chem.*, **178**, 1951 (1977)
216. M.Okawara, T.Nakai, T.Morishita, E.Imoto. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, 2108 (1964); *РЖХим.*, 17 С 93 (1965)
217. M.Okawara, T.Nakai, E.Imoto. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 973 (1966); *РЖХим.*, 12 С 108 (1967)
218. M.Niwa, N.Nigashi, M.Shimizu, A.Matsumoto. *Makromol. Chem.*, **189**, 2187 (1988)
219. J.R.Ebdon, T.N.Huckerby, B.J.Hunt, S.Rimmer, M.J.Shepherd, M.Teodorescu. *Polymer*, **39**, 4943 (1998)
220. Э.Дж.Э.Хавкинс. *Органические перекиси*. Химия, Москва, 1964
221. А.В.Кондин, В.Н.Алясов, В.К.Черкасов, В.П.Масленников, Г.А.Абакумов. *Журн. общ. химии*, **58**, 583 (1988)
222. Г.А.Разуваев, Г.А.Абакумов, Е.С.Климов, Е.Н.Гладышев, П.Я.Баюшкин. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1128 (1977)
223. D.F.Grishin, A.A.Moykin. *Mendeleev Commun.*, 34 (1998)

224. Д.Ф.Гришин, А.А.Мойкин. В кн. *Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов*. Черноголовка, 1998. С. 22
225. T.C.Chung, W.Janvicul, H.L.Lu. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705 (1996)
226. Ph.Lecomte, I.Drapier, Ph.Dubois, Ph.Teyssie, R.Jerome. *Macromolecules*, **30**, 7631 (1997)
227. H.Uegaki, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 2249 (1997)
228. Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 2420 (1999)
229. W.Urry, M.Kharasch. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1438 (1944)
230. K.Matyjaszewski, S.M.Jo, H.Van der Park, S.G.Gaynor. *Macromolecules*, **30**, 6398 (1997)
231. T.Grimaud, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 2216 (1997)
232. K.Matyjaszewski, M.Wei, J.Xia, N.E.McDermott. *Macromolecules*, **30**, 8161 (1997)
233. T.E.Patten, J.Xia, T.Abernathy, K.Matyjaszewski. *Science*, **272**, 866, (1996)
234. J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 7692 (1997)
235. K.Matyjaszewski, S.Coca, S.G.Gaynor, M.Wei, B.E.Woodworth. *Macromolecules*, **30**, 7348 (1997)
236. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **28**, 7572 (1995)
237. Y.Kotani, M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **29**, 6979 (1996)
238. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997)
239. V.Percec, H.-J.Kim, B.Barboiu. *Macromolecules*, **30**, 8526 (1997)
240. Г.А.Разуваев, Ю.Д.Семчиков, С.Ф.Жильцов, В.А.Соколова, Л.М.Мазанова. *Докл. АН СССР*, **231**, 353 (1976)
241. Г.А.Разуваев, С.Ф.Жильцов, Л.И.Лядкова, В.Н.Кашаева, В.А.Соколова, Л.М.Мазанова. *Высокомол. соединения*, **23A**, 575 (1981)
242. Д.Ф.Гришин, А.А.Мойкин. *Докл. АН*, **356**, 766 (1997)
243. Д.Ф.Гришин, А.А.Мойкин. *Высокомол. соединения*, **40A**, 1266 (1998)
244. E.Furimsky, J.A.Howard, J.R.Morton. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6574 (1973)
245. H.Yao-Zang, C.Chen, Z.Fanghe, L.Yi. *J. Organomet. Chem.*, **378**, 147 (1989)
246. J.K.Kochi, P.J.Krusic. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3942 (1969)
247. A.G.Davies, B.P.Roberts. *J. Organomet. Chem.*, **19**, 17 (1969)

CONTROL OF THE REACTIVITY OF MACRORADICALS AND OF THE POLYMER CHAIN GROWTH

D.F.Grishin, L.L.Semyonycheva

*Research Institute of Chemistry, N.I.Lobachevsky Nizhnii Novgorod State University
23/5, Prosp. Gagarina, 603600 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)235–6480*

Data on the influence of stable radicals, iniferters, organoelement compounds and other active additives on the reactivity of macroradicals and the elementary steps of the (co)polymerisation of acrylic and some other monomers are generalised. New approaches to the control of the lifetimes of the polymer chain and the propagation step are analysed. The problems of synthesis of compositionally homogeneous homo- and copolymers by radical polymerisation are considered.

Bibliography — 247 references.

Received 13th November 2000