

Процессы получения линейных блок-сополимеров

Т.Б.Желтоножская, С.В.Федорчук, В.Г.Сыромятников

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Химический факультет
01033 Киев, ул. Владимирская, 64, Украина, факс 38(044)239–3100

Обсуждены достоинства и недостатки современных методов синтеза линейных блок-сополимеров с использованием как одинаковых, так и различных механизмов полимеризации мономеров. Основное внимание уделено проблеме получения блок-сополимеров с регулируемой молекулярной структурой и узким молекулярно-массовым распределением. Рассмотрены матричные эффекты, проявление которых в блок-сополимеризации обусловлено химической комплементарностью блоков.

Библиография — 393 ссылки.

Оглавление

I. Введение	784
II. Последовательная полимеризация мономеров по одному механизму	784
III. Сочетание различных механизмов полимеризации мономеров	802
IV. Матричные эффекты в процессах блок-сополимеризации	814

I. Введение

К сополимерам блокного типа относят широкий круг гетерополимерных соединений, состоящих из двух (А, В), трех (А, В, С) и более компонентов. Выделяют линейные блок-сополимеры, привитые сополимеры, звездообразные блок-сополимеры, а также блок-сополимеры сложной молекулярной архитектуры.¹ Проблемам синтеза сополимеров блокного типа за последние 15 лет посвящен ряд обзоров и монографий (см., например,^{2–11}). Это обусловлено значительным интересом исследователей к данным соединениям и разработкой новых процессов полимеризации (прежде всего управляемой, или «псевдоживой», радикальной полимеризации¹²), которые открывают новые возможности макромолекулярного дизайна. Блок-сополимеры широко используют в нанотех-

нологиях,^{13–19} поэтому, чтобы получать практически монодисперсные продукты с заданной длиной и положением отдельных блоков, необходимо совершенствовать методы их синтеза.

В настоящее время существует множество способов получения линейных ди-, три- и мультиблок-сополимеров типа А-В-В, А-В-В-В-А, В-В-А-В-В, А-В-В-В-С, [А-В-В]_n, [А-В-В-В-С]_n, а также градиентных (конических) блок-сополимеров типа А-В-(В-со-А)-В-В. Все методы можно разделить на три основные группы: 1) последовательная полимеризация мономеров по одному механизму; 2) полимеризация мономеров с использованием нескольких механизмов; 3) взаимодействие активных концевых групп олигомеров.

В данном обзоре обсуждены две первые группы методов получения линейных блок-сополимеров, а также рассмотрены проявления в процессах блок-сополимеризации матричных эффектов, когда сформированный первый и растущий второй блоки в макромолекулах ди- или триблок-сополимеров являются химически комплементарными. Рассмотрению каждого полимеризационного процесса предшествует краткое описание его механизма со ссылками на более подробные источники.

II. Последовательная полимеризация мономеров по одному механизму

Одностадийный (или однореакторный) синтез линейных блок-сополимеров является наиболее предпочтительным. При проведении такого синтеза различные мономеры вводят в реакцию последовательно, не изменяя внешних условий (температуру, растворитель и т.д.); получают сополимер необходимого состава, с нужной длиной блоков и узким молекулярно-массовым распределением (ММР). Эти процессы можно реализовать при правильном подборе мономеров с помощью «живой» ионной, ионно-координационной и «псевдоживой» радикальной полимеризации.

Т.Б.Желтоножская. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник химического факультета КНУ.

Телефон: 38(044)239–3411, e-mail: zheltonozhskaya@ukr.net
Область научных интересов: гетерополимерные системы (интер- и интрамолекулярные поликомплессы, блок- и привитые сополимеры, полимер-неорганические соединения) и многокомпонентные коллоидные системы на основе поликомплессов.

С.В.Федорчук. Аспирант кафедры химии высокомолекулярных соединений того же факультета. Телефон: 38(044)239–3411, e-mail: sergey_fedorchuk@ukr.net

Область научных интересов: синтез, структура и свойства блок-сополимеров с химически комплементарными компонентами.

В.Г.Сыромятников. Доктор химических наук, профессор того же факультета. Телефон: 38(044)239–3300, e-mail: svy@univ.kiev.ua
Область научных интересов: синтез полимерных материалов для электроники, автоматики, оптоэлектроники, фотографии; модификация полимеров для улучшения их термической, фото-, радио- и биостабильности.

Дата поступления 31 января 2007 г.

1. Гомогенная и микрогетерогенная радикальная полимеризация

Метод последовательной свободнорадикальной полимеризации первым использовали для получения линейных блок-сополимеров. Блок-сополимер ПММА-*b*-ПС (ПММА — поли(метилметакрилат), ПС — полистирол) синтезировали в начале 1940-х годов путем добавления стирола к макро-радикалам ПММА.²⁰ В дальнейшем таким путем получили ряд блок-сополимеров типа А-*b*-В и А-*b*-В-*b*-А.²¹ Механизм свободнорадикальной полимеризации, ее достоинства и недостатки хорошо известны.^{22, 23} Преимуществами этого метода получения блок-сополимеров являются: простота осуществления, высокая скорость и универсальность, большой выбор пар мономеров, а также слабая зависимость от природы растворителя и наличия примесей.^{22, 23} Однако плохая управляемость процессом (вследствие его высокой скорости и наличия разнообразных реакций обрыва) приводит к широкому ММР блок-сополимеров, их композиционной неоднородности и примесям гомополимеров, что делает этот метод неперспективным по сравнению с другими.

Вместе с тем исследователей по-прежнему привлекают перечисленные выше достоинства этого процесса, о чем свидетельствуют работы по так называемой «мицеллярной» радикальной полимеризации.^{24–27} Реализация данного процесса ограничена пока водной средой и касается создания мультиблок-сополимеров из полиакриламида (ПАА) или полиакриловой кислоты (ПАК), а также из их гидрофобных модифицированных производных. Однако, учитывая одностадийность синтеза и проявление элементов саморегуляции системы, можно полагать, что работы в этом направлении будут расширяться. Поскольку этому методу посвящено небольшое число обзоров,^{24, 27} рассмотрим его подробнее.

Главная идея «мицеллярной» полимеризации в аспекте создания в смеси мономеров с помощью радикальных инициаторов не статистических, а блочных сополимеров заключается в разделении химически различных мономеров таким образом, чтобы в системе не было фазового расслоения, а сохранялась только микрогетерогенность. Согласно данным работ^{24–31}, это можно успешно осуществить в смеси амфифильных мономеров в воде при использовании ПАВ с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования. Механизм «мицеллярной» полимеризации иллюстрирует рис. 1. В реакционной среде имеются растворимый мономер, распределенный по объему, и нерастворимый мономер, находящийся в гидрофобных ядрах мицелл ПАВ. Вводится растворимый инициатор (персульфат калия или аммония), происходит полимеризация гидрофильного мономера, и образуется гидрофильный блок. Если растущая цепь «встречает» мицеллу ПАВ, происходит полимеризация гидрофобного мономера и формируется гидрофобный блок. Конечным продуктом является мультиблок-сополимер.

Авторы первых работ (см., например,³³) предполагали статистическое распределение гидрофильных и гидрофобных мономеров в синтезированных сополимерах. Однако, учитывая отличие их свойств от свойств статистических сополимеров, полученных из тех же мономеров, но в общем растворителе, была высказана³⁰ гипотеза о микроблочном строении сополимеров. Ее подтвердили результаты исследования флуоресценции сополимеров, в которых гидрофобными сомономерами были производные акриламида со стирольными или пиренильными группами.^{34, 35} С помощью флуоресцентного метода найдена одна из основных закономерностей «мицеллярной» полимеризации: гидрофобные блоки тем длиннее, чем больше соотношение между гидрофобным мономером и ПАВ.²⁴ Установлено строение мицелл. Показано,^{24, 34} что в гидрофильной «короне» находится гидрофильная часть гидрофобных мономеров, туда же проникает

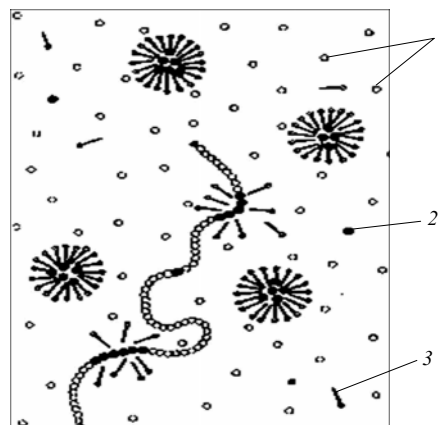
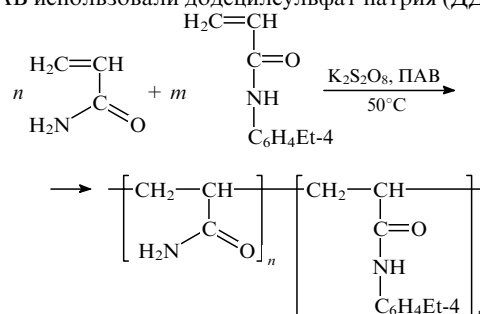


Рис. 1. Схематическое изображение процесса «мицеллярной» радикальной полимеризации.³²

1 — молекулы гидрофильного мономера, 2 — молекулы гидрофобного мономера, 3 — мицеллы ПАВ.

небольшое количество и гидрофильных мономеров. Отсюда возникло представление, что рост цепей за счет присоединения гидрофобных мономеров начинается и протекает в гидрофильной «короне» мицелл.

Дополнительные черты «мицеллярной» полимеризации выявлены^{32, 36} при исследовании кинетики реакции акриламида и *N*-(4-этилфенил)акриламида, в которой в качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДДСNa).



Солубилизация гидрофобных мономеров в мицеллы не снижает их доступности для растущих цепей, которые формируются в водной среде. Гидрофобные момеры быстрее включаются в цепь в начале процесса; и чем больше соотношение гидрофобный мономер : ПАВ, тем выше скорость их присоединения. Этот эффект объяснили миграцией гидрофобных мономеров между мицеллами. Скорость перехода гидрофобных мономеров между мицеллами оказалась на 3 порядка выше скорости их присоединения к радикалу ПАА*. В результате при полимеризации гидрофобного мономера в одной мицелле возможно поступление этого мономера и из других мицелл. Поэтому в начале процесса число мономеров в гидрофобных блоках, определяющее их длину, может превосходить среднее число гидрофобных мономеров в мицелле. Но по мере истощения мономера в мицеллах длина этих блоков уменьшается. Главное отличие «мицеллярной» полимеризации от обычной эмульсионной — высокое соотношение по массе между ПАВ и гидрофобным мономером — от 15 : 1 до 70 : 1 (см.³²).

В первых работах по «мицеллярной» полимеризации использовали пары мономеров с гидрофильным акриламидом (АА) и гидрофобным *N*-монозамещенным АА. Кроме *N*-(4-этилфенил)акриламида (см. приведенную выше реакцию) гидрофобными сомономерами выступали *N*-бензил-акриламид³⁷ и *N*-алкилакриламиды (октил-, децил- и доде-

цилакриламидами).³⁸ Для изменения гидрофильно-гидрофобного баланса системы кроме нерастворимых *N*-(*n*-децил)-акриламида или *N*-[4-(*n*-бутил)фенил]акриламида и растворимого АА использовали также ионогенные мономеры, такие как акрилат натрия, 3-акриламидо-3-метилбутаноат натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия.^{39, 40} Поэтому мультимодуль-сополимеры включали блоки из статистических сополимеров АА с ионогенными сомономерами. В последние годы в качестве гидрофобных мономеров используют алкилметакрилаты⁴¹ и *N,N*-диалкилакриламиды^{42, 43} с растущими углеводородными «хвостами». Что касается ПАВ, то кроме анионных ДДСНа и гексадецилсульфата натрия^{32, 41–43} в «мицеллярном» процессе применяют и катионные ПАВ, например гексадецилтриметиламмоний-бромид.³⁷

2. «Живая» анионная полимеризация

Последовательная «живая» анионная полимеризация — наиболее распространенный метод получения линейных блок-сополимеров с заданным составом, молекулярными массами блоков и узким ММР. Вообще «живым» считается полимеризационный процесс, в котором отсутствуют стадии обрыва (termination) и передачи (transfer) цепей, т.е. константы скорости указанных реакций равны нулю: $k_t = 0$, $k_{tr} = 0$ (см.^{22, 23, 44, 45}). Однако «живой» механизм сохраняется и в случаях, если k_t и k_{tr} намного меньше константы скорости роста (propagation) цепей в соответствии с критериями⁴⁶

$$\frac{k_p}{k_t} \geq \frac{\ln([M]_0/[M]_\infty)}{[I]_0},$$

$$\frac{k_p}{k_{tr}} \geq 10 \frac{[M]_0}{[I]_0} \sim 10 \bar{P}_n.$$

Здесь $[M]_0$, $[I]_0$ — начальные концентрации мономера и инициатора, $[M]_\infty$ — концентрация мономера в конце полимеризации, $\bar{P}_n$ — степень полимеризации.

Приведенные соотношения отражают два основных условия «живучести» системы и получения полимеров прогнозируемой структуры и молекулярной массы. Третье условие — быстрое иницирование процесса.²² Именно в этом случае цепи образуются и растут одновременно, а степень полимеризации повышается линейно с конверсией мономера (q)

$$\bar{P}_n = \frac{q[M]_0}{f_i[I]_0},$$

где f_i — эффективность иницирования. Для реального контроля молекулярной массы полимера условие $k_t = \infty$ (k_i — константа скорости иницирования) необязательно; достаточно, чтобы выполнялось неравенство $k_i \geq k_p$.⁴⁶ Получение узкого ММР возможно при следующих дополнительных условиях: 1) равной активности растущих цепей или быстром обмене между их активными центрами; 2) необратимости роста цепей (константа скорости роста цепи должна быть значительно больше константы скорости деполимеризации). При этих условиях ММР полимера зависит только от степени его полимеризации (согласно распределению Пуассона) и отношению M_w/M_n (т.е. полидисперсность) близко к единице.

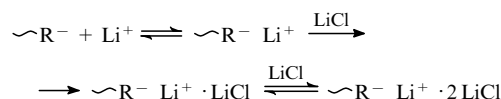
В работах^{47, 48} показано, что степень управляемости («живучести») системы можно определить, если знать индивидуальные или относительные константы скорости роста, обрыва и передачи цепей. Указанные принципы сохранения «живого» механизма относятся главным образом к ионным процессам, в которых большое время жизни активных центров позволяет создать режим быстрого иницирования и в

которых отсутствуют бимолекулярные реакции обрыва. Реализация управляемой, или «псевдоживой», радикальной полимеризации базируется на иных принципах (см. ниже разделы II.5 — II.7).

Механизм анионной полимеризации и проблемы, связанные с активностью мономеров, стабильностью макрорадикалов, выбором инициаторов, растворителей и температуры, широко изучались и обсуждались.^{22, 23, 44, 46, 49} Напомним, что при анионной полимеризации предполагается нуклеофильная атака карбаниона на двойную связь мономера. Поэтому наиболее активен мономер, в котором двойная связь наиболее электрофильна и который в большей степени стабилизирует отрицательный заряд. Нуклеофильность инициатора должна быть достаточной, чтобы инициировать процесс, но не слишком высокой, чтобы предотвратить побочные реакции. Критерием достаточной нуклеофильности инициатора является равенство или превышение величины pK_a для соответствующей сопряженной кислоты по сравнению со значением pK_a для макроаниона.^{22, 50} Существует равновесие между различными формами активных центров: ионной парой, разделенной ионной парой и парой отдельных ионов. Скорость анионной полимеризации (k_p^-) в режиме свободных ионов резко возрастает⁴⁴

$$k_p^- \approx 10^5 \cdot k_p^\pm.$$

Чтобы ее снизить и получить более узкое ММР, вводят хлорид лития; эта соль смещает равновесие от ионов к ионным парам.^{46, 51, 52}



В качестве растворителей в процессах анионной полимеризации используют углеводороды и эфиры. Протонные и галогенсодержащие растворители, способствующие передаче или обрыву цепей, не применяют. Для реализации «живого» механизма анионной полимеризации требуются чистые реагенты, инертная атмосфера и правильный выбор температурного режима. Полимеризация неполярных мономеров в неполярных растворителях хорошо регулируется при небольших положительных температурах (от 0 до 50°C). Контроль анионной полимеризации полярных мономеров в полярных растворителях (ее скорость значительно выше) достигается при низких температурах (как правило, –78°C). Обрыв цепей чаще всего проводят добавлением метанола.

Для получения сополимера определенного состава, с необходимой длиной блоков и узким ММР с использованием «живой» анионной полимеризации необходимо решить еще ряд проблем. Главная из них — относительная активность мономеров, которая определяет возможность или невозможность иницирования полимеризации второго (и далее третьего) мономера макроанионами, образовавшимися при полимеризации первого (и второго) мономера.^{22, 44, 46} Для этого подбирают ряд мономеров по возрастанию реакционной (электрофильной) способности. Первым полимеризуют наименее активный мономер, дающий наиболее активный макроанион, а затем прибавляют все более активные мономеры. Вторая проблема — побочные реакции при нуклеофильной атаке макроанионами не двойной связи, а иных активных групп второго (или третьего) мономера. Это касается полимеризации полярных мономеров с гидроксильными, карбонильными, сложноэфирными, аминными и другими группами.^{22, 46} Чтобы предотвратить этот процесс, «живые» концы предыдущего блока «покрывают» мономерами с объемными группами в α -положении (α -метилстиролом, α -дифенилэтиленом и т.д.). Кроме того,

вместо обычных функциональных мономеров, в частности (мет)акриловых кислот, используют их «защищенные» производные.^{9, 53, 54} Для защиты применяют *трет*-бутильные, триметилсилильные, бензильные, алкоксиалкильные и другие группы, которые в готовом блок-сополимере удаляют путем полимераналогичных превращений.⁹ Для проведения последовательной анионной полимеризации необходим правильный подбор условий реакции (растворителя и температуры), чтобы избежать гетерогенности процесса. Это особенно важно при синтезе блок-сополимеров с термодинамически несовместимыми блоками. Рассмотрим в этой связи конкретные синтезы блок-сополимеров.

а. Блок-сополимеры с неполярными блоками

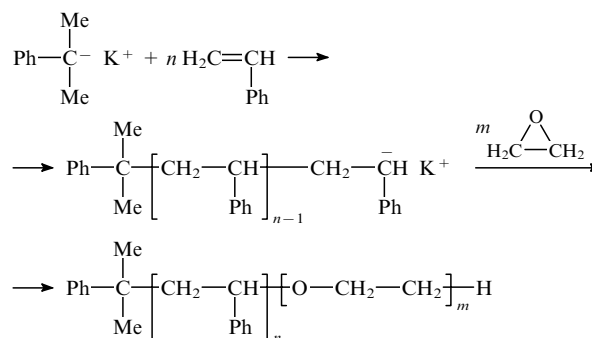
Неполярные мономеры (стирол, диены и т.д.), а также образованные ими в неполярных растворителях макроанионы проявляют практически равную активность в анионной полимеризации. Близкую нуклеофильность макроанионов стирола и диенов подтверждают практически одинаковые значения pK_a для сопряженных кислот (40–42 для стиролов и 43 для диенов).⁴⁶ Поэтому при создании на их основе ди-, три- и мультблок-сополимеров порядок введения мономеров не имеет значения. Сополимеры с неполярными блоками были получены одними из первых.^{55–57} Наиболее известны среди них сополимеры на основе полистирола (ПС) и полибутадиена (ПБ) — первые представители класса термоэластопластов,⁵⁸ способных к тому же поглощать радиационное излучение.⁵⁹ При использовании в качестве инициаторов литийорганических соединений путем последовательного прибавления стирола (Ст) и бутадиена (Б) (или наоборот) в неполярных растворителях (гексане, бензоле и др.) синтезированы ди-, три- и мультблок-сополимеры ожидаемого строения с узким ММР. Более того, при введении сначала одного мономера, затем — эквивалентной смеси двух мономеров, а в конце — другого мономера получены так называемые градиентные триблок-сополимеры.^{60–62} В них блоки ПС и ПБ разделены «смешанным» блоком, в котором за счет особенностей сополимеризации мономеров образуется «градиент по составу», т.е. происходит переход от чистого ПС к чистому ПБ.

б. Двухкомпонентные блок-сополимеры с неполярными и полярными блоками

Активность полярных мономеров в анионной полимеризации значительно выше, чем неполярных, а соотношение активностей образуемых ими макроанионов является обратным. Поэтому из полярных и неполярных мономеров при анионной полимеризации формируются блок-сополимеры только двух типов: А-б-В и В-б-А-б-В (А — гидрофобный блок, который образуется первым). Для таких пар моно-

меров мультблок-сополимеры получают иными методами, например в результате реакций концевых функциональных групп.

К рассматриваемой группе относятся прежде всего амфифильные блок-сополимеры на основе неполярных ПС, ПБ и полиизопрена (ПИ), а также полярного полиэтиленоксида (ПЭО). При сравнении нуклеофильности макроанионов Ст и этиленоксида (ЭО) по значениям pK_a сопряженных кислот (41–42 и 16–18 соответственно)⁴⁶ очевидно, что последовательная полимеризация Ст и ЭО должна развиваться очень активно. Диблок-сополимер ПС-б-ПЭО одними из первых получили авторы работы⁶³; сначала в реактор добавляли Ст, а затем ЭО, в качестве инициатора использовали кумилкалий.



В работе⁶⁴ для получения этого сополимера использовали 1-фенилэтилкалий как инициатор, а толуол — как растворитель. Полимеризацию первого блока проводили при 10°C. На кинетических кривых наблюдали индукционный период длительностью ~1 ч, который сокращался с повышением температуры и при введении тетрагидрофурана (ТГФ). При полимеризации второго блока температуру повышали до 30°C, при этом конверсия ЭО увеличивалась до 92%. Для изучения самосборки блок-сополимеров в мицеллы авторы работ^{65, 66} получили такие же сополимеры, но содержащие промежуточные звенья с пиреновыми, антраценовыми и фенантреновыми группами. В 1990-х годах с целью улучшения контроля последовательной полимеризации Ст и ЭО ее начали проводить в полярном растворителе (ТГФ) при низких температурах (–78°C).^{67, 68}

Триблок-сополимеры ПЭО-б-ПС-б-ПЭО впервые получили,⁶⁹ используя натрийнафталин в качестве инициатора, а ТГФ — в качестве растворителя. Аналогичный инициатор (калийнафталин) при полимеризации стирола и этиленоксида использовали авторы исследования⁷⁰. Однако в ряде других работ^{64, 71, 72} инициаторами были аддукты натрий-(калий)нафталина с α -метилстиролом — димеры или тетрамеры (схема 1). Оказалось, что активность металл-нафталинов в блок-сополимеризации уменьшается в следую-

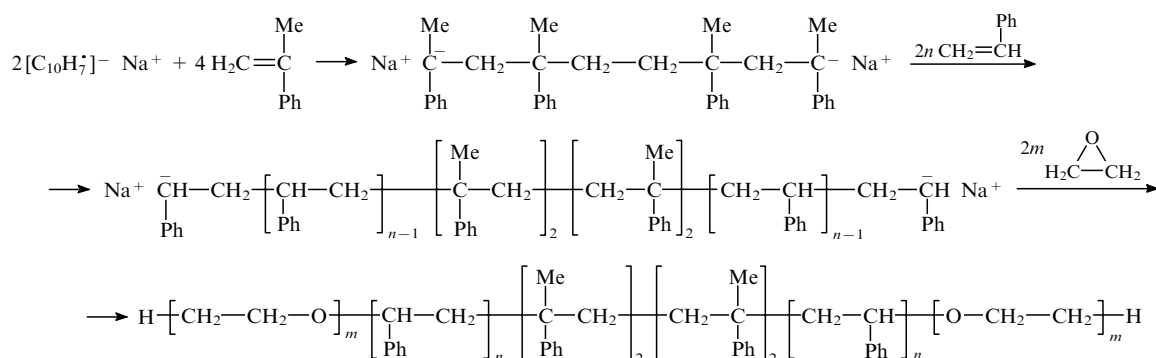


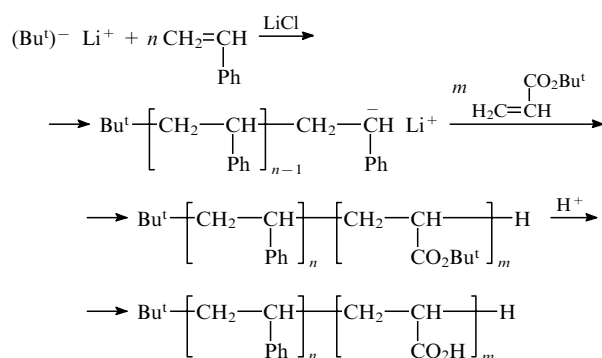
Схема 1

щем ряду: калийнафталин > натрийнафталин > литийнафталин. Последний с трудом инициирует блок-сополимеризацию стирола и этиленоксида.⁶⁴

Ди- и триблок-сополимеры на основе полидиенов и ПЭО синтезировали тем же методом, используя моно- и бифункциональный калийорганический инициатор. В этом случае литиевый инициатор был неэффективен. Так, сополимер ПБ-б-ПЭО получен в полярной среде (ТГФ) с инициатором кумилкалием,⁷³ а ПЭО-б-ПИ-б-ПЭО — последовательной полимеризацией изопрена и ЭО в ТГФ с инициатором калийнафталином.⁷⁴ Полимеризация первого блока протекала при -40°C в течение 6 ч, а второго — при 25°C в течение 3 сут. Повышение температуры обусловлено низкой растворимостью ПЭО в ТГФ.

К рассматриваемой группе относятся также сополимеры с неполярными блоками из ПС, ПБ или ПЭ (полиэтилена) и полярными блоками из полиалкил(мет)акрилатов, а также образованных после их гидролиза ПАК и полиметакриловой (ПМАК) кислот или их солей. Отметим, что pK_a метакрилатов как сопряженных кислот по отношению к образуемым ими макроанионам составляет 27–28;⁴⁶ это значение намного ниже, чем pK_a для стирола и диенов. Поэтому макроанионы на основе алкил(мет)акрилатов не способны инициировать анионную полимеризацию неполярных мономеров. Первые синтезы ди- и триблок-сополимеров на основе ПС и поли(*трет*-бутилакрилата) (ПТБА) относятся к 1990 г.⁷⁵ Последовательный анионный процесс проводили в ТГФ в присутствии LiCl при -78°C .

Схема 2



Предшественники блок-сополимеров далее подвергались гидролизу (в толуоле при 80°C с *n*-толуолсульфокислотой в качестве катализатора) для получения поликислотных блоков ПС-б-ПАК и ПАК-б-ПС-б-ПАК. По схеме 2 сразу три группы ученых^{68, 76, 77} синтезировали сополимеры ПС-б-ПАК и ПС-б-ПМАК с регулируемой молекулярной структурой и узким ММР. Чтобы предотвратить побочные реакции, характерные для «живых» цепей ПС при полимеризации (мет)акрилатов, концы макроанионов «покрывали» 1,1-дифенилэтиленом^{76, 77} или α -метилстиролом.⁶⁸ Такой синтез используется для изменения гидрофильно-гидрофобного баланса блок-сополимеров; он стал основой создания мицеллярных структур, чувствительных к pH среды и добавкам солей.^{78, 79} При значительном изменении длины блоков ПС и ПАК полидисперсность блок-сополимеров была небольшой ($M_w/M_n = 1.05-1.21$).⁸⁰ Найден и альтернативный путь перевода ПТБА в ПАК: гидролиз при 100°C в диоксане в присутствии HCl в течение > 10 ч.⁷⁹ При необходимости ПАК или ПМАК переводили в полиакрилаты или полиметакрилаты, добавляя щелочь.⁷⁹

Авторы работы⁸¹ синтезировали блок-сополимеры ПЭ-б-ПМАК и ПМАК-б-ПЭ-б-ПМАК путем последовательной анионной полимеризации с двумя полимераналогичными реакциями.⁸¹ Вначале в результате анионной полимеризации бутадиена и *трет*-бутилметакрилата

(ТБМА) с моно- или бифункциональным инициатором получали сополимеры ПБ-б-ПТБМА и ПТБМА-б-ПБ-б-ПТБМА. Далее проводили гидрогенизацию ПБ (использовали катализатор Уилкинсона), а затем — гидролиз ПТБМА.

В работе⁸² последовательную анионную полимеризацию стирола и алкоксиэтилметакрилатов — 1-(этокс)этилметакрилата (ЭЭМА) и 1-(*трет*-бутокс)этилметакрилата (ТБЭМА) — осуществили не только при -78 и -35°C , но и при 0°C . В легко регулируемом процессе получались сополимеры ПС-б-ПЭЭМА и ПС-б-ПТБЭМА прогнозируемой молекулярной архитектуры.

Еще один ряд сополимеров из указанной группы образуют диблок-сополимеры на основе ПС или поли(*трет*-бутилстирола) (ПТБС) и катионных полиэлектролитов: поли(2-винилпиридина) (П2ВП), поли(4-винилпиридина) (П4ВП), поли[5-(*N,N*-диэтиламино)изопрена] и их кватернизованных производных. Они интересны как стабилизаторы коллоидных дисперсий,⁸³ однако основное внимание привлекли их мицеллярные структуры^{84, 85} и пленки с микрофазовым разделением.⁸⁶ Заметим, что значения pK_a для 2- и 4-винилпиридина как сопряженных кислот по отношению к образуемым ими макроанионам значительно ниже (29 и 26 соответственно), чем pK_a для стирола и диенов.⁴⁶ Следовательно, поливинилпиридиновые макроанионы не могут инициировать полимеризацию указанных неполярных мономеров. В соответствии с типичной методикой получения ПС-б-П2ВП, ПС-б-П4ВП и ПТБС-б-П2ВП предусмотрены последовательное введение неполярного и полярного мономеров в ТГФ, выбор *n*- или *втор*-бутиллития в качестве инициатора и низкая температура (-78°C).^{86, 87} Другой инициатор — аддукт *втор*-бутиллития с 1-метилстиролом — был использован⁸⁴ для получения блок-сополимеров с $M_w/M_n = 1.13-1.14$. При необходимости поливинилпиридиновый блок обрабатывали метилиодидом в этаноле, в результате получали сильный катионный полиэлектролит.⁸⁴

Основные мономеры — 5-(*N,N*-диалкиламино)изопрены — синтезировали относительно недавно.^{88, 89} Авторы работ^{90–92} получили и изучили новые амфифильные блок-сополимеры с блоками поли[5-(*N,N*-диэтиламино)изопрена] (ПДЭАИ) — ПС-б-ПДЭАИ и ПДЭАИ-б-ПС-б-ПДЭАИ. Процедура синтеза триблок-сополимера, включающая последовательное введение диэтиламиноизопрена, стирола, а потом снова диэтиламиноизопрена,⁹¹ свидетельствует о практически равной реакционной способности мономеров. Полимеризацию проводили в бензоле при 10°C с использованием *втор*-бутиллития в качестве инициатора. Сополимеры имели узкое ММР ($M_w/M_n = 1.2-1.4$, $M_n = 1.36 \cdot 10^4-2.68 \cdot 10^4$).^{91, 92} Часть продуктов подвергали кватернизации путем обработки диметилсульфатом, в результате которой получали сополимеры с блоками сильного катионного полиэлектролита.

в. Двухкомпонентные блок-сополимеры с полярными блоками

Эту группу составляют блок-сополимеры на основе ПЭО и полиалкил(мет)акрилатов. Сравнение значений pK_a для алкил(мет)акрилатов и оксиранов показало, что макроанионы алкил(мет)акрилатов должны быть активнее макроанионов ПЭО. Действительно, «живые» полиалкил(мет)акрилаты легко инициируют полимеризацию ЭО.⁹³ Однако в случае метилметакрилата (ММА) можно получить неомогенные сополимеры ПММА-б-ПЭО вследствие побочных реакций между «живыми» концами ПЭО и метилэфирными группами ПММА. Возможен и обратный порядок введения мономеров. Так, авторами работы⁹⁴ проведена эффективная полимеризация ММА в ТГФ с использованием динатрийалкоксида ПЭО. Хороший результат объяснили тем, что нуклеофильность полимерных дианионов выше, чем анионов на

одном конце цепи. При последовательной анионной полимеризации ЭО и ММА возникают две проблемы.⁹⁵ Первая связана с низкой растворимостью ПЭО в ТГФ. Во избежание гетерогенности системы полимеризацию второго блока необходимо проводить при $T > 20^\circ\text{C}$. В таких условиях при полимеризации ММА трудно избежать реакций обрыва и передачи цепей. Вторая проблема — реакция трансэтерификации между макроанионом ПЭО и ММА. Оказалось, что избежать образования побочных продуктов и получить сополимеры предполагаемого строения с узким ММР (причем независимо от порядка введения мономеров) можно, если защитить сложноэфирные группы (мет)акрилатов *трет*-бутильной группой. Так, на основе ЭО и ТБМА в ТГФ при комнатной температуре и с использованием в качестве инициатора кумилкалия получены⁹⁶ diblock-сополимеры с более узким ММР ($M_w/M_n = 1.4–1.7$), чем в случае ММА, а также мультиблок-сополимеры. Аналогично последовательной анионной полимеризацией тех же мономеров синтезированы⁹⁷ все возможные ди- и триблок-сополимеры: ПЭО-*b*-ПТБМА, ПТБМА-*b*-ПЭО, ПЭО-*b*-ПТБМА-*b*-ПЭО и ПТБМА-*b*-ПЭО-*b*-ПТБМА. Инициаторами служили дифенилметилкалий и калийнафталин. Синтез включал полимеризацию ТБА при -78°C , а после введения этиленоксида — повышение температуры до 35°C . Анализ продуктов реакции методами гель-проникающей хроматографии, ЯМР и ИК-спектроскопии показал отсутствие побочных процессов и гомополимеров. В результате количественного гидролиза *трет*-бутилэфирных групп ПТБМА появились новые блок-сополимеры, включающие ПМАК.

Нельзя не отметить известные неионогенные ди- и триблок-сополимеры на основе гидрофильного ПЭО и гидрофобного полипропиленоксида (ППО). Их выпускают в промышленном масштабе под марками «Proxanols», «Pluronic» и «Poloxamers». Синтез осуществляют преимущественно методом последовательной анионной полимеризации.²² Эти амфифильные блок-сополимеры способны к мицеллообразованию⁹⁸ и комплексообразованию со многими органическими веществами,^{99, 100} в том числе лекарственными препаратами.¹⁰¹

Интересный ряд сополимеров включает блоки ПЭО и катионного П2ВП или П4ВП. Работ в области синтеза таких соединений сравнительно мало, хотя их мицеллообразующие свойства в водных растворах широко изучаются.¹⁰² Поскольку значения pK_a для 2- и 4-винилпиридина (ВП)

заметно выше, чем для оксиранов (29 и 26 против 16–18),⁴⁶ можно полагать, что макроанионы ПВП будут активнее макроанионов ПЭО, поэтому необходимо, чтобы первым полимеризовался основной мономер. Такой порядок введения мономеров использовали при синтезе diblock-сополимера П2ВП-*b*-ПЭО.^{102, 103} Полимеризацию проводили в ТГФ при -78°C с инициатором — комплексом кумилкалия с 18-краун-6-эфиром (см.¹⁰³). Несмотря на узкое ММР блоков П2ВП, не все их «живые» концы инициировали полимеризацию ЭО. В результате продукт синтеза содержал до 30 мас. % гомополимера П2ВП.

В последние годы для ПЭО подбирают новые полярные гидрофобные полимерные блоки, чтобы получать мицеллообразующие биосовместимые и биodeградируемые материалы. Один из таких полимеров — поли(ϵ -капролактон) (ПКЛ). Авторы работ^{104, 105} синтезировали и изучили сополимеры ПЭО-*b*-ПКЛ, перспективные для создания макромолекулярных терапевтических систем.¹⁰⁶ Отметим, что из ряда мономеров, приведенного в работе⁴⁶, у лактонов самые низкие значения pK_a в интервале от 6 до 8, т.е. их макроанионы имеют наименьшую нуклеофильность. Другим биodeградируемым гидрофобным полимером является поли-L(или DL)-лактид (ПЛ),¹⁰⁷ который также активно используют в блок-сополимерах. Так, получены и исследованы сополимеры ПЭО-*b*-ПЛ и ПЛ-*b*-ПЭО-*b*-ПЛ.^{108, 109} Однако в их синтезе не использовали последовательную анионную полимеризацию; применяли макроинициаторы на основе коммерческих образцов полиэтиленгликоля (ПЭГ) ($M_n = 4 \cdot 10^3$) или монометилового эфира ПЭГ (МЭПЭГ, $M_n = 5 \cdot 10^3$). Гидроксильные группы ПЭГ или МЭПЭГ «активировали» металлическим калием (в ТГФ)¹⁰⁸ либо 2-этилгексаноатом олова,¹⁰⁹ превращали в моно- или бифункциональные инициаторы и проводили анионную с раскрытием цикла полимеризацию DL- или L-лактида (схема 3).

Сополимеры ПЭО-*b*-ПЛ и ПЛ-*b*-ПЭО-*b*-ПЛ характеризовались значениями M_n , равными $(5.8–19.2) \cdot 10^3$ и $(6.0–17.4) \cdot 10^3$ соответственно.¹⁰⁹ Близкая молекулярная масса была и у аналогичных триблок-сополимеров, полученных в работе¹⁰⁸, однако они имели широкое ММР ($M_w/M_n = 3.04–4.21$) вследствие реакций интер- (схема 4) и интрамолекулярной (схема 5) перэтерификации при полимеризации D,L-лактида.

Схема 3

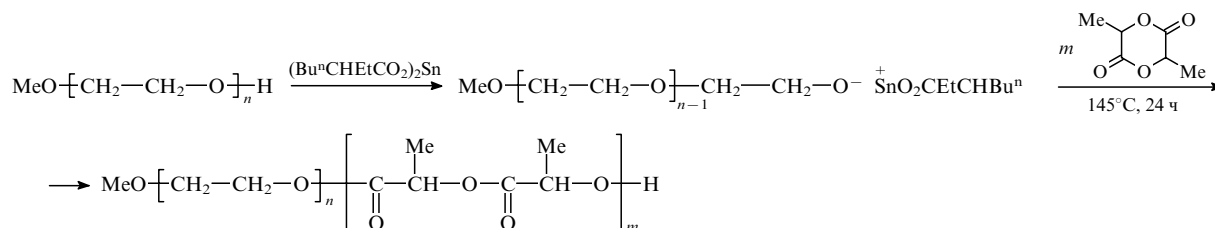


Схема 4

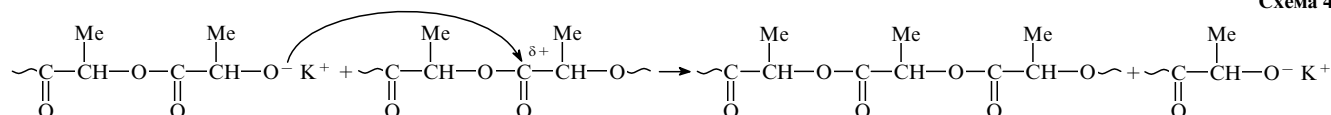
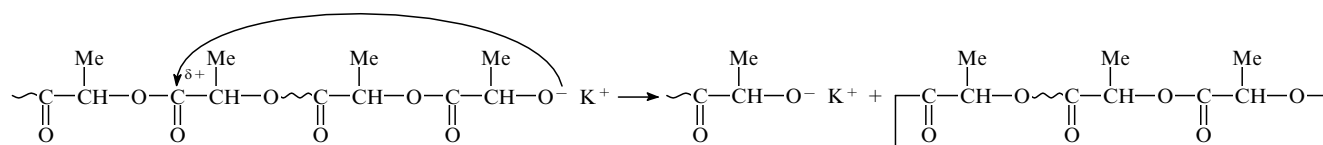


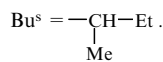
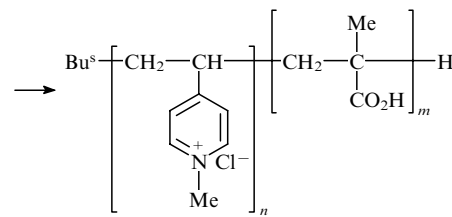
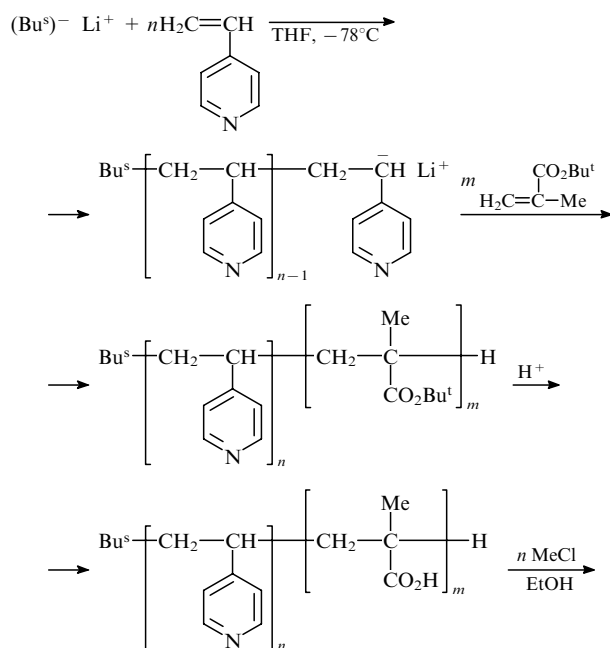
Схема 5



Последовательной анионной полимеризацией совместно с полимераналогичными превращениями начали формировать сополимеры с анионными блоками ПАК или ПМАК и неионогенными термочувствительными блоками *N*-моноили *N,N*-диалкилзамещенных акриламидов.⁹ Их назвали двойными стимул-чувствительными сополимерами, поскольку состояние поликислотных блоков определяет рН, а замещенных блоков ПАА — температура. На первом этапе проводили блок-сополимеризацию защищенного *трет*-бутилакрилата (ТБА) с *N,N*-диэтилакриламидом (ДЭАА),⁹ инициированную дифенилгексилитием вместе с LiCl. После полимеризации первого блока в систему вводили триэтилалюминий. На втором этапе сополимер ПТБА-*b*-ПДЭАА подвергали гидролизу и получали сополимер ПАК-*b*-ПДЭАА. По близкой методике были синтезированы сополимеры ПТБМА-*b*-ПДМАА [поли(*N,N*-диметилакриламид)] с различной длиной блоков.¹¹⁰ Первым полимеризовали *трет*-бутилметакрилат под действием аддукта олигостирилития с 1,1-дифенилэтиленом в присутствии LiCl ($T = -30^\circ\text{C}$). Далее активные центры модифицировали избытком диэтилцинка при -40°C , затем снижали температуру до -78°C , вводили *N,N*-диметилакриламид и продолжали процесс. Полученные блок-сополимеры с $M_n = 3.7 \cdot 10^4$ и $1.542 \cdot 10^5$ содержали 48.7 и 14.3 мас.% ПДМАА, $M_w/M_n = 1.33$ и 1.28.

Особое место в рассматриваемой группе занимают амфотерные, или сополиамфотерные, блок-сополимеры с кислотными (ПАК или ПМАК) и основными (поли[*n*-(*N,N*-диметиламино)стирол] (ПДМАС), ПВП и поли[2-(диметиламино)алкилметакрилаты]) блоками. На первом этапе происходила последовательная анионная полимеризация основных мономеров и защищенных алкил(мет)акрилатов, а на втором — кислотный гидролиз полиэфирных блоков. Впервые амфотерные диблок-сополимеры П2ВП-*b*-ПМАК и П2ВП-*b*-ПАК получили в работе¹¹¹ путем последовательной полимеризации 2-ВП и (триметилсилил)метакрилата (ТМСМА) или ТБА, а также гидролиза защищенных эфирных групп. Аналогичным путем синтезировали сополимер П4ВП-*b*-ПМАК и с помощью кватернизации пиридиновых групп переводили в сополимер поли(4-винил-1-метилпиридинийхлорид)-*b*-ПМАК (схема 6).^{112, 113}

Схема 6



Авторы работ^{114, 115} для получения сополимеров ПТМСМА-*b*-ПДМАС и ПТБМА-*b*-ПДМАЭМА (поли[2-(диметиламино)этилметакрилат]) успешно применили обратный порядок введения кислотных и основных мономеров. Следовательно, нуклеофильная способность макроанионов, образованных основными мономерами и защищенными алкил(мет)акрилатами, примерно одинакова. Отметим, что сополимер ПТБМА-*b*-ПДМАЭМА (см.¹¹⁵) имел прогнозируемую молекулярную массу (по данным гель-проникающей хроматографии, $M_{n\text{эксп}} = 5.4 \cdot 10^3$, для сравнения $M_{n\text{теор}} = 5.5 \cdot 10^3$) и узкое ММР ($M_w/M_n = 1.08$). Эффективность иницирования полимеризации 2-(диметиламино)этилметакрилата макроанионами ПТБМА составила $f_i = 0.92$. Блок-сополиамфолиты ПМАК-*b*-ПДМАЭМА получили и исследовали в работах^{116–118}. В статье¹¹⁹ описан аналогичный синтез ди- и триблок-сополимеров А-*b*-В, А-*b*-В-*b*-А и В-*b*-А-*b*-В, где компонентом А был поли[2-(диметиламино)алкилметакрилат] с этильными, пропильными и 1-этилметильными группами, а компонентом В — полиметакрилат натрия. Полимеризацию проводили в ТГФ при -78°C , инициатором служил дифенилметиллитий, а регулятором скорости — LiCl.

г. Блочные терполимеры с неполярными и полярными компонентами

Один из первых обзоров, посвященных синтезу линейных трехкомпонентных блок-сополимеров (блочных терполимеров) с помощью последовательной анионной полимеризации, появился в 1980 г.¹²⁰ В последнее десятилетие с использованием этого метода достигнуты большие успехи при создании А-*b*-В-*b*-С-сополимеров с управляемой молекулярной структурой. Определяющим фактором при конструировании реакционного процесса является, как и ранее, относительная активность мономеров и образуемых ими макроанионов.

Работ, посвященных синтезу А-*b*-В-*b*-С-терполимеров с двумя неполярными блоками, пока немного. Отметим не так давно вышедшую работу¹²¹, в которой последовательно вводили Ст, бутадиен, ТБМА и получали терполимеры ПС-*b*-ПБ-*b*-ПТБМА. Далее их подвергали гидролизу и переводили в терполимеры ПС-*b*-ПБ-*b*-ПМАК. Оказалось, что соединение в макромолекуле полярного (ионогенного) и двух неполярных блоков — «жесткого» ПС и «мягкого» ПБ — приводит к специфической морфологии пленок триблок-сополимеров, отличной от морфологии пленок диблок-сополимеров. Для изучения морфологии терполимеров с двумя неполярными блоками тем же методом был синтезирован ПБ-*b*-ПС-*b*-ПЭО (инициатор — *втор*-бутиллитий).¹²² При последующем гидрировании блока ПБ (на катализаторе Уилкинсона) образовался терполимер ПЭ-*b*-ПС-*b*-ПЭО с двумя кристаллизующимися блоками на концах.

Значительно больший интерес вызвали терполимеры с одним неполярным блоком из ПС или ПБ. Наиболее просто синтезировать терполимеры, в которых неполярный блок находится сбоку. Действительно, в этом случае неполярный

блок получают первым и его очень активный «живой» конец инициирует полимеризацию широкого круга полярных мономеров. Таким способом получен терполимер ПС-*b*-ПММА-*b*-ПТБА.¹²³ Инициатором полимеризации Ст был *втор*-бутиллитий, а растоворителем — циклогексан. После формирования блока ПС его «покрывали» α -метилстиролом во избежание побочных реакций при полимеризации ММА. Далее прибавляли третий мономер. После завершающего гидролиза звеньев ТБА в толуоле с использованием *n*-толуолсульфокислоты (при 100°C в течение 5 ч) выделяли терполимер ПС-*b*-ПММА-*b*-ПАК. Показано, что при полимераналогичной реакции гидролиз ММА-звеньев не происходит. Подобную полимеризационную схему реализовали в работе⁸² при создании терполимера ПС-*b*-ПММА-*b*-ПЭЭМА. Третьим мономером была защищенная 1-(этоксигруппами)этильными группами МАК. Порядок введения второго и третьего мономеров можно было менять без осложнений и тем самым изменять положение ионогенного блока ПМАК, возникающего после гидролиза защищенных звеньев. Полученные терполимеры имели прогнозируемый состав и узкое ММР. Близкие по химическому строению терполимеры ПС-*b*-ПМАК-*b*-ПММА с центральным ионогенным блоком получили авторы работы¹²⁴. Отметим, что терполимеры А-*b*-В-*b*-С с одним неполярным, одним полярным гидрофобным и одним полярным гидрофильным (ионогенным) блоками в водных и неводных средах образуют специфические мицеллярные структуры, чем и привлекают внимание исследователей. Такие блок-сополимеры можно использовать в качестве нанореакторов и наноконтейнеров.^{13, 14, 17, 18}

В последние годы с целью поиска новых мицеллярных структур методом последовательной анионной полимеризации создают терполимеры с одним неполярным и двумя полярными гидрофильными блоками. Ряд работ в этом направлении^{125–129} посвящен синтезу и исследованию терполимеров ПС-*b*-P2ВП-*b*-ПЭО с центральным поли-

основным блоком. В работе¹²⁸ при исследовании изменения молекулярной массы и ММР блоков во время и после синтеза с привлечением методов гель-проникающей хроматографии и ЯМР ^1H найдено: $M_{\text{n ПС}} = 2 \cdot 10^4$ ($M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 1.07$), $M_{\text{n ПЗВП}} = 1.4 \cdot 10^4$, $M_{\text{n ПЭО}} = 2.6 \cdot 10^4$, коэффициент полидисперсности терполимера составляет 1.1. Такие терполимеры образовывали в воде особые мицеллы типа ядро – оболочка – корона.^{127, 130}

Отдельный цикл работ посвящен получению блокных терполимеров амфолитного характера. Традиционным способом синтезированы блок-сополиамфолиты ПС-*b*-П2ВП(П4ВП)-*b*-ПМАК.¹³¹ Вначале последовательной полимеризацией Ст, ВП и защищенного МА получали предшественник терполимера, а затем после кислотного гидролиза защищенных звеньев — сополиамфолит. Попытку решить сложную проблему размещения неполярного блока ПС в центре триблок-сополиамфолита предприняли авторы работ^{132, 133}. Речь идет о неспособности макроанионов П2ВП (или П4ВП) и защищенных полиметакрилатов инициировать полимеризацию Ст. Чтобы преодолеть это осложнение, в работе¹³² вместо 2-ВП (или 4-ВП) использовали 5-(*N,N*-диметиламино)изопрен (ДМАИ). Напомним, что активность этого мономера в анионной полимеризации близка к активности Ст, поэтому терполимер ПДМАИ-*b*-ПС-*b*-ПМАК с центральным блоком ПС формировали без использования бифункционального инициатора. В реактор последовательно вводили мономеры и получали ПДМАИ-*b*-ПС-*b*-ПТБМА — предшественник терполимера, а после его гидролиза — сополиамфолит ПДМАИ-*b*-ПС-*b*-ПМАК. В работе¹³³ сополиамфолит с боковым блоком П4ВП получен иначе. На первом этапе был создан макромономер с концевой двойной связью на основе ПТБА. На втором этапе проводили иницирование макромономера и анионную полимеризацию Ст и П4ВП (схема 7).

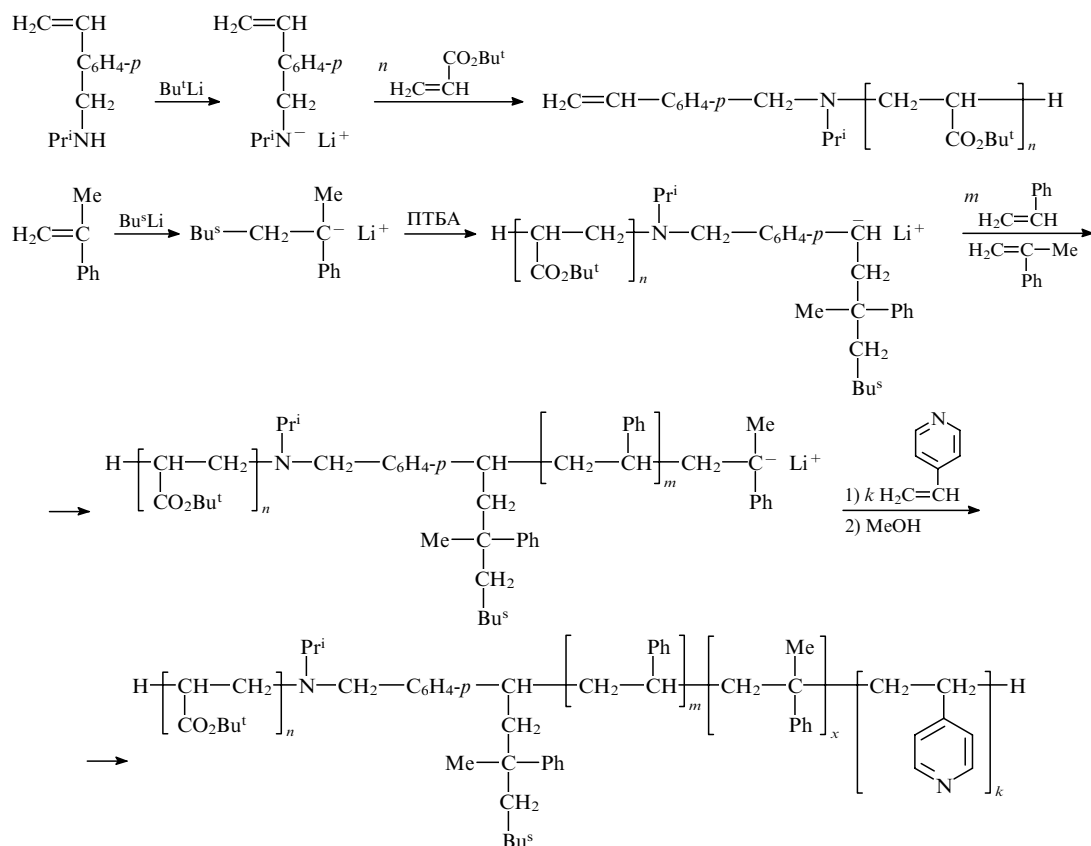


Схема 7

x — число присоединившихся молекул покрывающего агента (α -метилстирола).

Процесс осуществляли при -78°C в ТГФ с добавлением LiCl ; в качестве инициатора использовали аддукт *втор*-бутиллития с α -метилстиролом. Образцы сополиамфолита характеризовались узким ММР ($M_w/M_n = 1.09 - 1.11$, $M_n = 5.26 \cdot 10^4 - 9.86 \cdot 10^4$).

д. Блочные терполимеры с полярными блоками

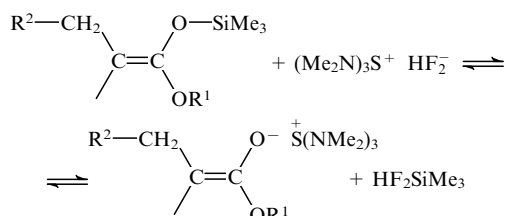
Терполимеры, сформированные различными эфирами МАК, образуют пока небольшую группу. Используемые мономеры близки по активности, поэтому, изменяя порядок их введения, можно сформировать гидрофильные и гидрофобные блоки там, где необходимо. Авторами работы¹³⁴ получены терполимеры из поли[2-(перфторбутил)этилметакрилата], ПТБМА и поли[2-(триметилсилокси)этилметакрилата] (ПТМСОЭМА); при синтезе мономеры вводили в различном порядке. Путем селективного гидролиза защищенных звеньев ПТМСОЭМА получен блок поли[2-(гидрокси)этилметакрилата]. Изучена микрофазовая структура пленок терполимеров.¹³⁵

3. Анионная полимеризация «с переносом группы»

Метод анионной полимеризации с переносом группы (Group Transfer Polymerisation (GTP)), открытый в 1983 г.,¹³⁶ в настоящее время широко используют для синтеза линейных ди- и триблок-сополимеров на основе полиакрилатов и полиметакрилатов при комнатной или немного более высоких температурах. Главное условие реализации последовательного процесса — близкая реакционная способность мономеров. Относительно механизма этого вида полимеризации высказаны разные мнения.^{22, 23, 137 - 139} Сами авторы рассматриваемого метода объяснили «живой» механизм полимеризации метакрилатов с инициатором (кеталами *O*-силлкетенов) и катализатором (сильными нуклеофилами, например HF_2^- с трис(диметиламино)сульфониевыми или тетрабутиламмониевыми противоионами) образованием промежуточного восьмичленного цикла, сопровождающимся переносом триметилсилильной группы.^{22, 46} Это так называемый ассоциативный механизм.

Однако позже с учетом более низкой скорости этого процесса по сравнению с классической анионной полимеризацией метакрилатов, более узкого ММР полимеров, а также практически идентичного стереохимического строения полимеров, полученных обоими методами (вместо ожидаемого в ГТР преобладания изотактических последовательностей) предложен иной, диссоциативный, механизм.^{140, 141} Согласно этому механизму, ГТР протекает как анионная полимеризация, в которой небольшое количество енолят-анионов находится в равновесии с подавляющим большинством силлкетенацетальных концов цепей.⁴⁶

Схема 8



За счет этого равновесия уменьшается время жизни енолят-анионов, что способствует снижению скорости ГТР в сравнении с классической анионной полимеризацией. Наличием равновесия (см. схему 8) и его сдвигом к одному типу активных центров объяснили и более низкую полидисперсность продуктов ГТР. Поскольку противоионами являются трис(диметиламино)сульфониевые или тетрабутиламмоние-

вые катионы, то активными центрами роста должны быть свободные анионы, стабилизированные растворителем.

В настоящее время ГТР рассматривают как классическую анионную полимеризацию, которой управляет обратимый обрыв (диссоциативный механизм) и/или вырожденная передача цепи.⁴⁶ Отметим, что по методу ГТР также невозможно прямо полимеризовать АК и МАК; для получения этим методом блоков ПАК и ПМАК используют их защищенные производные, затем защиту снимают, проводя соответствующие химические реакции.⁹ Рассмотрим приемы синтеза блок-сополимеров этим методом.

а. Двухкомпонентные блок-сополимеры

Амфифильные диблок-сополимеры ПММА-*b*-ПМАК получены авторами работы¹⁴² путем сочетания ГТР с полимераналогичной реакцией. Сначала последовательно полимеризовали ММА и бензилметакрилат (БМА), а потом гидролизировали защищенные звенья. Аналогично были получены¹⁴³ диблок-сополимеры ПММА-*b*-ПАК для изучения их мицеллообразования. В этом случае звенья АК защищали *трет*-бутильными группами. С использованием ГТР и тех же мономеров — ММА и ТБМА — синтезировали и триблок-сополимер ПТБМА-*b*-ПММА-*b*-ПТБМА.¹⁴⁴ После гидролиза ПТБМА выделили сополимер с гидрофобным блоком в центре, а гидрофильными блоками — по бокам.

Новые диблок-сополимеры с различными основными блоками получены¹⁴⁵ путем последовательной ГТР-полимеризации 2-(имидазол-1-ил)этилметакрилата и ДМАЭМА. В качестве инициатора была использована система 1-метокси-1-триметилсилокси-2-метилпроп-1-ен – тетрабутиламмонийбензоат; реакцию проводили при 25°C . Основной блок с имидазольными группами проявил высокую каталитическую активность в реакции гидролиза *n*-нитрофенилацетата. Еще два сополимера с основными блоками — ПДМАЭМА-*b*-ПДЭАЭМА (поли[2-(этиламино)этилметакрилат]) и ПДЭАЭМА-*b*-ПМЭМА (поли[2-(морфолино)этилметакрилат]) — получены методом ГТР.^{146, 147}

Диблок-сополиамфолиты, содержащие ПДМАЭМА и ПМАК, синтезированы¹⁴⁸ по той же методологии с использованием защищенного мономера — бензилметакрилата. Аналогичные сополиамфолиты ПДМАЭМА-*b*-ПМАК получили и исследовали авторы статьи¹⁴⁹. Защищенным мономером здесь был тетрагидропиранилметакрилат (ТГПМА). Сформированные из него блоки легко гидролизировались при комнатной температуре.

б. Блочные терполимеры

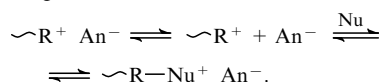
Модельные терполимеры поли[(2-этилгексил)акрилат]-*b*-ПММА-*b*-ПАК с постепенным ростом гидрофильности блоков были синтезированы путем последовательной полимеризации (2-этилгексил)акрилата, ММА и ТБА, а также гидролиза блока ПТБА.¹⁵⁰ Авторы работы¹⁴⁸ с использованием метода ГТР создали не только диблок-, но и ряд триблок-сополиамфолитов, добавив к противоположно заряженным блокам ПДМАЭМА и ПМАК гидрофобный блок ПММА. Оказалось,¹⁵¹ что положение гидрофобного блока существенно влияло на мицеллообразование сополиамфолитов. Триблок-сополиамфолиты с теми же полимерными компонентами получены и в работе¹⁵². В качестве защищенного мономера использовали ТГПМА, и в синтезе всеми способами варьировали порядок введения мономеров. Гидролиз блока ПТГПМА проводили в слабокислой среде после окончания полимеризации.

4. «Живая» катионная полимеризация

Метод «живой» катионной полимеризации расширяет возможности дизайна химической структуры блок-сополиме-

ров, поскольку существуют мономеры (изобутилен, алкилвиниловые эфиры и др.), полимеризующиеся лучше всего по катионному механизму.^{22, 23, 44, 45} Особенности катионной полимеризации, ее стадии, кинетика и условия проведения детально обсуждены в литературе,^{22, 45, 46} поэтому остановимся только на ключевых моментах. Катионная полимеризация — процесс последовательного присоединения к карбокатионам мономеров, проявляющих нуклеофильные свойства и способных стабилизировать положительный заряд.^{22, 23, 45} Для успешного развития процесса двойная связь должна быть наиболее нуклеофильной частью молекулы мономера. Традиционные инициаторы «живой» катионной полимеризации — протонные кислоты, а также продукты взаимодействия кислот Льюиса с водой, спиртами, эфирами и алкилгалогенидами. Высокая активность карбокатионов обуславливает высокую скорость роста цепей, вследствие чего контроль за этим процессом затруднен. Кроме того, значительную подвижность приобретают β-атомы водорода, поэтому передача цепи путем отщепления β-протонов от растущих карбокатионов — типичная побочная реакция при катионной полимеризации α-олефинов.⁴⁶ Однако побочные реакции можно подавить, если полимеризацию проводить при низких температурах в углеводородных, хлор- и нитросодержащих растворителях.¹⁵³ Протонные растворители и амины, способствующие передаче и обрыву цепей, исключаются.

При катионной полимеризации активными центрами являются контактные и свободные ионные пары, находящиеся в равновесии. Участия разделенных растворителем ионных пар в этих процессах не обнаружено.⁴⁶ Активность ионных пар и свободных ионов в катионной полимеризации практически одинакова ($k_p^{\pm} \approx k_p^+$), но время их жизни различно.^{154, 155} Это приводит к более высокой полидисперсности продуктов, чем при анионной полимеризации. Важным условием обеспечения «живучести» процесса является снижение скорости полимеризации. Это достигается путем сдвига равновесия между активными центрами в сторону контактных ионных пар. «Деактивацию» центров роста осуществляют путем введения соли (с тем же противоионом, что и у активного центра),¹⁵⁶ а также нуклеофилов (Nu),⁴⁶ взаимодействующих с карбокатионами и образующих стойкие ионные пары,



При связывании карбокатионов с солями или нуклеофилами и быстром обмене между активными и «спящими» центрами снижаются скорость процесса и полидисперсность макроцепей. Другим важным условием является наличие обратимого обрыва цепей. При катионной полимеризации в отсутствие примесей и агентов обрыва рост цепей прекращается преимущественно из-за коллапса ионной пары⁴⁶ — образования ковалентной связи между карбокатионом и противоионом (или его частью²²). Однако в ряде случаев эта реакция обратима, например вследствие присоединения галогенид-ионов из противоионов SnCl_5^- , SbCl_6^- , SnBr_5^- , BCl_4^- и VBr_4^- . В таких системах появляется возможность управления полимеризацией.

Идеология создания последовательной цепи в синтезе блок-сополимеров методом катионной полимеризации имеет свои особенности. Для реализации катионного процесса первым полимеризуют чаще всего наиболее активный (наиболее нуклеофильный) мономер (схема 9). При этом достигается быстрое и количественное иницирование. Для полимеризации более активного мономера требуется и более низкая температура. Для активации полимеризации другого

(менее активного) мономера повышают температуру и/или концентрацию соинициатора (схема 10).⁴⁶

Схема 9

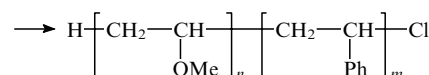


Схема 10



В литературе можно найти много примеров успешного проведения последовательной катионной полимеризации при создании сополимеров типа A-b-B, A-b-B-b-A, B-b-A-b-B и A-b-B-b-C. В первых работах последовательно полимеризовали ТГФ и 3,3-бис(хлорметил)октан.¹⁵⁷ Позже получали диблок-сополимеры из поли(*n*-метоксистирола) и полиизобутилвинилового эфира.¹⁵⁸ Обсудим синтезы конкретных блок-сополимеров.

а. Двухкомпонентные блок-сополимеры с неполярными блоками

Примеры получения таких блок-сополимеров методом последовательной катионной полимеризации известны из работ^{159–162}, в которых показана возможность альтернативного порядка введения мономеров, начиная с менее активного, но при условии «покрытия» первого блока легко ионизируемым и не способным к полимеризации мономером. Таким способом получили практически монодисперсные ($M_w/M_n < 1.1$) ди- и триблок-сополимеры, содержащие полиизобутилен (ПИБ) и поли(1-метилстирол) (ПМС) или иные производные стирола. В качестве инициатора и соинициатора вначале использовали HCl и TiCl_4 . Первым полимеризовали ИБ, потом его блок «покрывали» 1,1-дифенилэтиленом и проводили деактивацию первой кислоты Льюиса (TiCl_4) изопропоксидом или бутоксидом титана $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$. Далее прибавляли вторую кислоту Льюиса (SnBr_4) и полимеризовали производное стирола. Эффективность иницирования полимеризации второго мономера таким способом приближалась к 100%. Вместе с тем авторы работы¹⁶³ при синтезе (с помощью бифункционального инициатора) сополимеров ПС-b-ПМС-b-ПС из близких по активности стирола и *n*-метилстирола (*n*-МС) показали, что конечный триблок-сополимер имел более узкое ММР ($M_w/M_n = 1.15$), если более активный *n*-МС полимеризовали первым. При полимеризации первым стирола получали $M_w/M_n = 1.34$.

Авторами работ^{164–168} методом последовательной катионной полимеризации синтезированы триблок-сополимеры ПС-*b*-ПИБ-*b*-ПС с неполярными компонентами, которые проявляли свойства термоэластопластов.

б. Двухкомпонентные блок-сополимеры с неполярными и полярными блоками

Известны блок-сополимеры на основе ПС, ПМС или ПБ (неполярные блоки), а также разнообразных поливиниловых эфиров (полярные блоки). Исследована катионная полимеризация таких пар мономеров, как *n*-МС–изобутилвиниловый эфир (ИБВЭ),¹⁶⁹ Ст–метилвиниловый эфир (МВЭ) и Ст–(хлорэтил)виниловый эфир (ХЭВЭ),¹⁷⁰ а также α -МС–ХЭВЭ.¹⁷¹ Показано, что лучшие результаты (более узкое ММР) получены, если вначале полимеризовались более активные мономеры — ИБВЭ и МВЭ. В работе¹⁷⁰ таким способом получили сополимер ПМВЭ-*b*-ПС с регулируемой молекулярной структурой и коэффициентом полидисперсности 1.33, хотя на второй стадии температуру и концентрацию кислоты Льюиса повышали (см. схему 9). При полимеризации вначале менее активных мономеров получались смеси блок-сополимеров с гомополимерами, образованными на второй стадии более активными мономерами.^{169, 170} Как оказалось, α -МС и ХЭВЭ имели практически одинаковую активность, поэтому блок-сополимеризацию можно было начинать с любого из этих полимеров.¹⁷¹

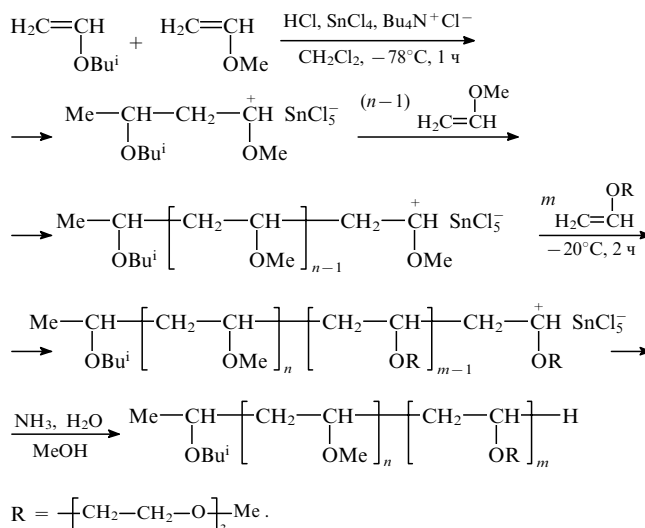
Метод проведения последовательной катионной полимеризации, начиная с менее активного мономера, использован¹⁷² для получения сополимеров ПИБ-*b*-ПМВЭ с очень узким ММР ($M_w/M_n < 1.1$).

в. Двухкомпонентные блок-сополимеры с полярными блоками

Типичными представителями этой группы являются диблок-сополимеры на основе разнообразных полиэфиров. Одними из первых сополимеры ПМВЭ-*b*-ПЦВЭ (полицетилвиниловый эфир) с двумя полиэфирными блоками ($M_n < 3.5 \cdot 10^3$), узким ММР и хорошим контролем их состава получили авторы статьи¹⁷³. Иницирующей системой была смесь HI с ZnI_2 . В работах^{169, 174} последовательной катионной полимеризацией первоначально наиболее нуклеофильного моно-

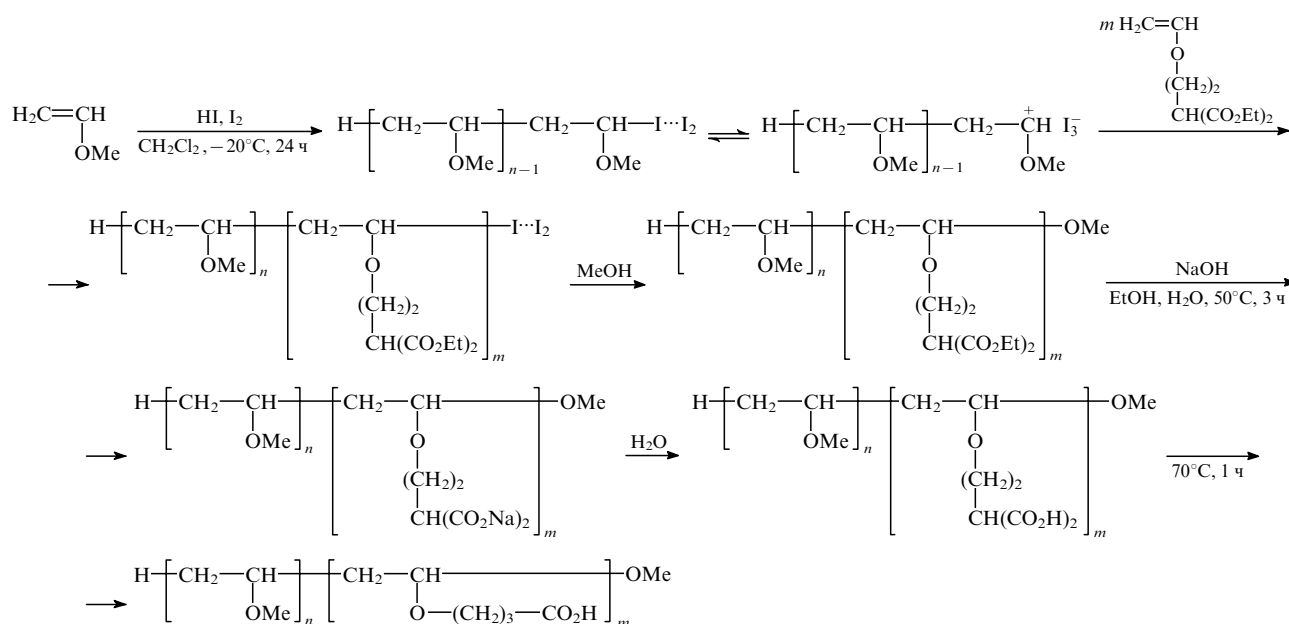
мера синтезировали диблок-сополимеры с участием полиизобутилвинилового эфира и поли(*n*-метоксистирола) (ПМОС),¹⁶⁹ ПМВЭ и ПМОС,¹⁷⁴ а также поли[*n*-(*трет*-бутоксид)стирола] (ПТБООС) и ПИБВЭ.¹⁶⁹ Аналогично получены¹⁷⁵ сополимеры ПМВЭ-*b*-ПМТЭГВЭ (полиметилтриэтиленгликольвиниловый эфир) (схема 11). В иницирующую систему входили аддукт HCl с изобутилвиниловым эфиром и $SnCl_4$. Добавка тетрабутиламмонийхлорида повышала «живучесть» системы. С выходом ≥ 99 мас.% в отсутствие гомополимера получены 7 образцов сополимеров, молекулярные массы которых ($M_n = 1.58 \cdot 10^3 - 1.40 \cdot 10^4$) соответствовали рассчитанным, а ММР было узким ($M_w/M_n = 1.14 - 1.29$).

Схема 11



Последовательная катионная полимеризация МВЭ и этил[2-(винилокси)этил]малоната (ЭВОЭМ) для создания диблок-сополимеров ПМВЭ-*b*-ПВООБК [поли(винилокси-4-бутановая кислота)] проведена в работе¹⁷⁶ (схема 12). После полимеризации первого блока (его длину варьировали) в смесь вводили постоянное количество второго мономера и продолжали процесс. Полученные диблок-сополимеры подвергали двум полимераналогичным реакциям: сна-

Схема 12



чала щелочному гидролизу, а затем после диализа — декарбоксилированию. По данным эксклюзионной хроматографии и спектроскопии ЯМР ^1H , в пяти образцах ПМВЭ-б-ПВОбК широко изменялась молекулярная масса первого блока ($M_n = 5.86 \cdot 10^3 - 3.55 \cdot 10^4$), тогда как изменения молекулярной массы второго блока были небольшими ($M_n = (4.94 - 6.37) \cdot 10^3$). Сополимеры имели узкое ММР ($M_w/M_n = 1.1 - 1.3$) и проявили эффективность как стабилизаторы дисперсий оксидов железа в воде и в органических средах.

Данный метод полимеризации оказался эффективным и при получении диблок-сополимеров на основе поли(2-этил-2-оксазолина) и поли(L-лактида).¹⁷⁷ Такие сополимеры вызывают повышенный интерес исследователей благодаря наличию двух биосовместимых блоков.

г. Блочные терполимеры

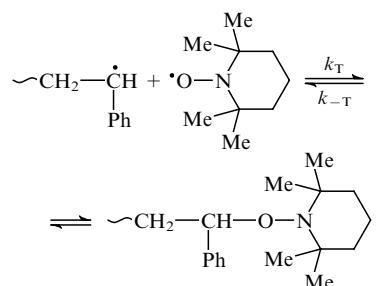
Рост числа компонентов в блок-сополимерах, который наблюдается в последние годы и обусловлен поиском новых путей управления мицеллярной и микрофазовой структурами сополимеров, требует совершенствования методов их синтеза. «Живая» катонная полимеризация также используется для этого, хотя и в меньшей степени, чем «живая» анионная полимеризация. Среди ограниченного круга блочных терполимеров, созданных данным методом, отметим модельные триблок-сополимеры на основе поли-этильвиного эфира (ПЭВЭ), ПМВЭ и ПМТЭГВЭ с равным числом звеньев каждого типа ($N = 20$).¹⁷⁸ Они привлекли внимание благодаря соединению в одной макромолекуле водонерастворимого (ПЭВЭ), а также плохо (ПМТЭГВЭ) и хорошо (ПМВЭ) растворимых в воде блоков. Интересно, что мицеллообразование данного терполимера в воде при его концентрации < 1 мас. % проявлялось только в случае добавления низкомолекулярной соли.

5. «Псевдоживая» радикальная полимеризация с использованием стабильных радикалов

К концу XX столетия была решена одна из кардинальных проблем химии высокомолекулярных соединений — разработан управляемый радикальный синтез полимеров. Сегодня существуют три общепризнанных варианта «псевдоживого» радикального процесса: радикальная полимеризация с использованием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerisation (SFRP)), радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP)) и радикальная полимеризация с обратимой реакцией передачи типа присоединения–фрагментации (Reversible Addition–Fragmentation Transfer (RAFT), а также Molecular Design via Interchange to Xanthates (MADIX)). Вместе с тем в основе всех вариантов лежат общие принципы, которые позволяют осуществить управляемый «псевдоживой» радикальный процесс. Недостатками свободнорадикальной полимеризации с точки зрения ее управления являются: высокая активность радикалов, обусловленная этим очень высокая скорость развития процесса, а также наличие реакции бимолекулярного обрыва цепей. Поэтому возникла идея «разбить» этот процесс во времени на множество маленьких стадий полимеризации путем подбора таких реакций обратимого обрыва (SFRP и ATRP) или передачи цепей (RAFT и MADIX), чтобы константы их равновесия были достаточно низкими и обеспечивали длительный «спящий» период. Таким образом, основная идея «псевдоживой» радикальной полимеризации заключается в создании режима обратимого обрыва (inhibition) или передачи цепей, но с принципиальным условием: более высокой скоростью указанных обратимых реакций по сравнению с реакцией рекомбинации ($k_{\text{in(tr)}} \gg k_{\text{r}}$).^{23, 179–183}

Обратимые реакции обрыва или передачи цепей с низкой константой равновесия и являются тем «клапаном», который то «открывает» процесс полимеризации, то снова его «закрывает» после присоединения нескольких звеньев мономера. Характерные признаки «псевдоживого» радикального процесса — линейная зависимость молекулярной массы полимера от конверсии и узкое ММР.^{22, 180–184} Кинетические закономерности различных видов «псевдоживой» полимеризации детально обсуждены в обзорах^{185, 186}; в работе¹⁸⁷ предложен оригинальный метод определения кинетических параметров управляемых радикальных процессов путем линеаризации распределения макромолекул по длине цепи. В настоящее время все варианты «псевдоживой» полимеризации активно используют в синтезе блок-сополимеров, поэтому рассмотрим основные черты каждого из них отдельно.

Впервые значение обратимого обрыва в радикальной полимеризации оценено в статье¹⁸⁸. В середине 1980-х годов авторы публикаций^{189, 190} разработали метод SFRP. Наилучшие результаты он показал при полимеризации и сополимеризации мономеров на основе Ст. Обратимость процесса обеспечивала реакция обрыва с участием растущих цепей и стабильных нитроксильных радикалов (например, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксида (ТЕМПО)), которая при $T > 100^\circ\text{C}$ становилась обратимой



Константа равновесия разрыва связи С—О в образующемся полимерном алкоксиамине^{23, 191}

$$K = \frac{k_{-T}}{k_T} = 2.1 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Здесь k_T и k_{-T} — константы скорости реакций обрыва и реиницирования (присоединения и отщепления ТЕМПО). При введении ТЕМПО управляемую радикальную полимеризацию Ст проводят с термическим иницированием, с помощью обычного радикального инициатора (например, пероксида бензоила), а также с использованием низкомолекулярных алкоксиаминов (АОА) — продуктов взаимодействия инициатора, ТЕМПО и (иногда) молекулы мономера.^{23, 179, 180} Показано, что скорость «псевдоживой» полимеризации Ст с участием АОА имеет первый порядок по концентрации мономера

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p K \beta [M],$$

где K — константа равновесия; $\beta = [\text{АОА}]/[\text{T}^\cdot]$ — отношение концентраций алкоксиамина и радикалов ТЕМПО, постоянное в условиях стационарности процесса.^{23, 179} Кроме того, в течение полимеризации (реально до значений $q \sim 90\%$) наблюдается линейная зависимость ММ от конверсии и узкое ММР ($1.05 < M_w/M_n < 1.2$)

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{2}{ik_{-T}}.$$

Особенность режима «псевдоживой» полимеризации стирола заключается в чередовании коротких ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} с) стадий присоединения к растущим цепям нескольких молекул мономера и длительных (~ 40 мин) периодов «сна». На поздних стадиях полимеризации по механизму SFRP скорость процесса уменьшалась, а полидисперсность продукта возрастала, поскольку начинало сказываться разложение полимерного алкоксиамины за счет реакции диспропорционирования между нитроксильным радикалом и растущим макрорадикалом с образованием гидроксиамины и полимера с двойной связью на конце цепи.¹⁸⁶

Кроме ТЕМПО в SFRP-процессе использовали также стабильные радикалы *N,N*-ди(*т*рет-бутил)-*N*-оксида (ДБН), *N*-(*т*рет-бутил)-*N*-(изопропилфенил)метил-*N*-оксида (ТИПНО), *N*-(*т*рет-бутил)-*N*-(*т*рет-бутилдидиэтилфосфинил)метил-*N*-оксида (ДЭФН) и др.^{185, 186} Структура нитроксильного радикала существенно влияет на кинетические параметры SFRP-процесса. В частности, чем более стерически затрудненный нитроксильный радикал, тем легче происходит разрыв связи С–О в алкоксиамины и тем выше константы скорости их диссоциации (k_{-T}) и равновесия (K). Так, при полимеризации стирола с участием ДЭФН значение K составило $6 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (см.^{185, 192}), что на два порядка выше, чем в случае ТЕМПО. Это позволяет снижать температуру SFRP-процесса.¹⁸⁶

Установлено, что в присутствии ТЕМПО полимеризация по механизму SFRP акриловых мономеров, особенно метакрилатов, осложняется из-за накопления в системе нитроксидов, что вызывает замедление или прекращение процесса.⁹ Степень контроля и скорость полимеризации данных мономеров значительно возрастают в присутствии стерически затрудненных нитроксильных соединений, таких как ТИПНО, ДБН и ДЭФН. Причина заключается в более высокой скорости диссоциации соответствующих алкоксиаминов по сравнению с алкоксиамины на основе ТЕМПО.^{185, 186} Кроме того, согласно кинетическим исследованиям полимеризации *т*рет-бутилакрилата по механизму SFRP с участием ДБН,¹⁹³ скорость процесса повышается при добавлении радикального инициатора — дикумилпероксида. При этом заметного расширения ММР не происходит. Положительные результаты показала также полимеризация *n*-бутилакрилата под действием ДЭФН. Она протекала даже без разложения полимерного алкоксиамины и хорошо контролировалась.¹⁹² Вместе с тем полимеризация метакрилатов плохо регулировалась даже с помощью стерически затрудненных нитроксидов, что обусловлено склонностью полимерных алкоксиаминов к реакции диспропорционирования с отрывом атома водорода от α -метильной группы.^{186, 194}

В последнее время сложилось интересное направление по формированию нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*).^{195, 196} Высокомолекулярные спин-аддукты образуются в реакциях радикалов

роста с нитронами и нитрозосоединениями,^{197–202} триазидами,²⁰³ стерически затрудненными вторичными аминами,²⁰⁴ смесью монооксида и диоксида азота¹⁹⁶ и другими соединениями. С использованием таких стабильных радикалов проведены контролируемые синтезы ПС, ПММА, поливинилхлорида (ПВХ), поли(*N*-винилпирролидона) (ПВПД) и сополимеров ВПД с ММА при низких температурах (50–120°C) и с достаточно высокой скоростью.^{196–199, 205} Однако отмечена неоднородная структура нитроксильных радикалов, полученных *in situ*.¹⁹⁶

Новый интересный подход по вовлечению в управляемый SFRP-процесс неактивных мономеров (ММА и винилацетата (ВА)) путем сополимеризации с активным мономером (Ст) использован авторами работ^{194, 206}. Еще один путь осуществления «псевдоживого» SFRP-процесса с помощью альтернативного стабильного радикала — продукта окисления алкил-9-боробицикло[3.3.1]нонана — обсужден ниже (раздел III.1).

а. Двухкомпонентные блок-сополимеры с неполярными блоками

Первые работы по использованию полимеризации по механизму SFRP стирола и его производных (под действием пероксида бензоила совместно с ТЕМПО) для создания блок-сополимеров относятся к началу 1990-х годов.^{184, 207–210} Таким образом получены блок-сополимеры типа А-*b*-В и А-*b*-В–*b*-А.^{211–214} Позднее SFRP применяли и в синтезе сополимеров с полярными блоками.

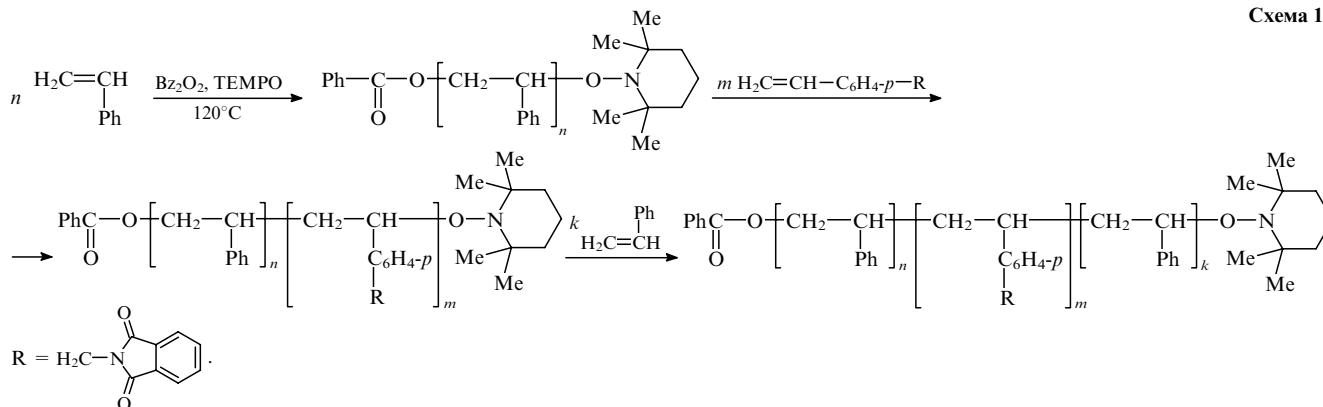
б. Двухкомпонентные блок-сополимеры с неполярными и полярными блоками

Интересный ряд сополимеров ПС-*b*-ПФИМС (поли[*n*-(фталимидметил)стирол]) и ПС-*b*-ПФИМС-*b*-ПС получили авторы статьи²¹⁵, используя метод SFRP. Сначала полимеризовали стирол с пероксидом бензоила в присутствии ТЕМПО и получили ПС с нитроксильной концевой группой. Далее его использовали как макроинициатор полимеризации ФИМС и синтезировали диблок-сополимеры с той же концевой группой. Третий блок ПС получали уже с макроинициатором из сформированного диблок-сополимера (схема 13).

Молекулярные массы блоков ПС линейно увеличивались с конверсией, а отношение M_w/M_n составляло 1.15–1.25. Значение M_n сополимеров изменялось в пределах от $1.9 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^4$. Далее под действием гидразина фталимидные группы превращали в аминные и получали ди- и триблок-сополимеры с основными блоками поли[*n*-(аминометил)стирола].

Аналогично, с тем же инициатором (пероксидом бензоила) и радикалом ТЕМПО, но при более высокой темпера-

Схема 13



туре ($T = 130^\circ\text{C}$), синтезировали диблок-сополимеры с первым блоком из ПС, а вторым — из ПММА, полиэтилметакрилата (ПЭМА), полибутилметакрилата (ПБМА), полиоктилметакрилата (ПОМА), а также ПДМАЭМА, поливинилацетата (ПВА) и ПДМАА.²¹⁶ Диблок-сополимеры детально охарактеризованы с помощью методов гель-проникающей хроматографии и ЯМР ^1H . На первой стадии получали блоки ПС с нитроксильной группой ($M_n = 5 \cdot 10^2 - 2.6 \cdot 10^3$), впоследствии они исполняли роль макроинициаторов. Во всех случаях, кроме полимеризации ДМАЭМА и ВА, наблюдали высокие выходы диблок-сополимеров, линейный рост молекулярной массы с конверсией и $M_w/M_n = 1.2 - 1.5$. На концах цепей всех сополимеров идентифицирована нитроксильная группа. Интересно, что в более ранней работе²¹⁷ при гомополимеризации ДМАА с помощью ТЕМПО также не удалось достичь контролируемости процесса. Гомо- и блок-сополимеризация этого мономера стала контролируемой только при использовании стерически затрудненных нитроксидов ТИПНО.²¹⁸ Полученные таким способом (со)полимеры характеризовались $M_n = 4 \cdot 10^3 - 4.8 \cdot 10^4$ и узким ММР ($M_w/M_n = 1.10 - 1.21$).

Отметим, что коэффициенты полидисперсности диблок-сополимеров из ПС и поли(мет)акрилатов, полученных методом SFRP, заметно выше, чем для тех же сополимеров, но синтезированных последовательной анионной полимеризацией. Это — закономерное явление, поскольку, согласно данным работы²¹⁰, эффективность действия ПС с нитроксильной группой в полимеризации акрилатов по механизму SFRP невелика ($f_i < 0.6$ при 125°C), а метакрилатов — еще меньше ($f_i < 0.4$). Поэтому такие диблок-сополимеры и имеют более широкое ММР.

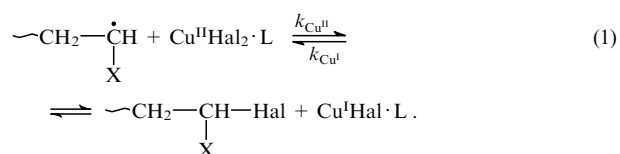
Радикальная полимеризация, контролируемая нитроксидом, успешно использована для получения диблок-сополимеров из полистиролсульфоната натрия (ПССНа) и поливинилнафталина,²¹⁹ а также сополимера с блоками ПС и чередующегося сополимера Ст с малеиновым ангидридом (МА).²²⁰ Авторы исследования²²⁰ вместо ТЕМПО использовали *N*-(*трет*-бутил)-*N*-(2-метил-1-фенилпропил)-*о*-(1-фенилэтил)гидроксиамин, а конечный сополимер поли(Ст-*alt*-МА)-*b*-ПС синтезировали в одну стадию. Стирол и МА брали в соотношении 9:1; в начале процесса протекала чередующаяся сополимеризация стирола с МА, а после исчерпания МА начиналась гомополимеризация избыточного стирола. Наблюдались линейный рост M_n с увеличением конверсии и узкое ММР ($M_w/M_n \leq 1.2$).

в. Двухкомпонентные блок-сополимеры с полярными блоками

Публикаций, посвященных использованию SFRP для создания блок-сополимеров с полярными блоками, пока немного. Авторы работы²¹⁸ методом SFRP получили диблок-сополимер из ПТБА и ПДМАА, а затем после гидролиза звеньев ТБА — блоки ПАК. В основу исследований^{221–223}, предпринятых с целью направленного воздействия на микрофазовую структуру пленок, положена оригинальная идея. Методом SFRP с использованием алкоксиаминов были синтезированы блок-сополимеры с защищенными поли(*n*-гидроксистерольными) блоками. Для этого использовали *n*-ацетоксистерол (АОС), *n*-(*трет*-бутоксид)стирол (ТБООС), *n*-ди(*трет*-бутил)метилсилоксидстирол и *n*-(тетрагидропиранилоксид)стирол (ТГПООС). Идея заключалась не только в улучшении процесса полимеризации с применением защищенных мономеров, но и в возможности селективно удалять защиту с конкретных блоков сополимеров химическим или термическим способом, т.е. влиять на микрофазовую структуру пленок. В частности, с блоков ПАООС защиту снимали путем обработки пленок гидразингидратом, а с ПТГПООС — путем термообработки.

6. Управляемая радикальная полимеризация с переносом атома

Управляемая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP) — альтернативный вариант «псевдоживой» радикальной полимеризации. Он был разработан в середине 1990-х годов независимо двумя группами исследователей.^{224–229} Этот метод отличается от SFRP тем, что в основе управления процессом роста цепей лежит обратимая окислительно-восстановительная реакция обрыва. Растущая цепь обратимо взаимодействует с галогенидом металла (меди^{224, 226} или рутения^{227, 228}), который находится в комплексе с органическими основаниями, отдает металлу электрон и присоединяет атом галогена. В случае медного катализатора равновесие имеет вид



Hal = Cl или Br, L — органический лиганд; X — заместитель.

В процессе полимеризации атом галогена передается вдоль цепи, поэтому такой «псевдоживой» механизм и назвали «с переносом атома». Константа равновесия реакции активирования роста цепи равна^{23, 181}

$$K = \frac{k_{\text{Cu}^{\text{I}}}}{k_{\text{Cu}^{\text{II}}}} = \frac{[\text{M}_n^*][\text{Cu}^{\text{II}}]}{[\text{M}_n\text{Hal}][\text{Cu}^{\text{I}}]},$$

где $[\text{M}_n^*]$ и $[\text{M}_n\text{Hal}]$ — концентрации активных и «спящих» радикалов. Для инициирования полимеризации используют низкомолекулярные органические вещества с подвижным атомом галогена, например 1-фенилэтилгалогенид. Органическими лигандами, образующими комплексы с металлами, чаще всего служат 2,2'-бипиридил и его производные: 4,4'-ди(гепт-1-ил)-2,2'-бипиридил и 4,4'-ди(нон-5-ил)-2,2'-бипиридил (ДНБП), а также *N,N,N',N'',N''',N'''*-пентаметилдиэтилентриамин, *N,N,N',N'',N''',N'''*-гексаметилтриэтилентетрамин и др.^{181, 186} Режим обратимого обрыва создают при высоких температурах ($T > 100^\circ\text{C}$). Но есть сообщения и о более низких температурах процесса. Например, с помощью комплексов $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{Br})$ со стерически затрудненным ДНБП успешно проведена полимеризация по механизму ATRP стирола, МА и ММА при 90°C , причем для этих мономеров найдены достаточно высокие константы равновесия $K = (1-2) \cdot 10^{-8}$ (см.²³⁰), $1.2 \cdot 10^{-9}$ (см.²³¹) и $7 \cdot 10^{-7}$ (см.²³²) соответственно. При использовании в качестве катализаторов комплексов галогенидов Ni и Rh с трифенилфосфинами $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{RhBr}(\text{PPh}_3)_3]$ температуру полимеризации ММА по механизму ATRP удалось снизить до 75°C .²³³ При этом сохранялись контроль ММ и узкое ММР цепей ПММА.

Обсуждению метода ATRP посвящено значительное число монографий и отдельных статей,^{12, 181, 186, 234–237} в которых разобран механизм этого процесса и рассмотрены критерии подбора каждого компонента системы (мономера, инициатора, переходного металла, органических лигандов и растворителя). Установлено, что для успешного проведения ATRP-процесса необходимо подобрать для каждого мономера такую иницирующую и регулирующую систему, растворитель и прочие условия, чтобы достичь оптимальных значений константы равновесия $K = 10^{-8 \pm 2}$ и константы скорости дезактивации радикалов $k_{\text{da}} = 10^{7 \pm 1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (для реакции (1) она отвечает $k_{\text{Cu}^{\text{I}}}$).²³⁸ Лучшее всего этот метод реализуется при полимеризации мономеров на основе Ст и (мет)акрилатов, но есть

сообщения о его использовании и для полимеризации акриламида, (мет)акриламидов и диенов.²³⁸ Отметим, что полимеризацию по механизму ATRP проводят не только в органических растворителях (большинство работ),^{232, 239–241} но и в блоке,²⁴² в эмульсии²⁴³ и суспензии.²⁴⁴ В работах^{245, 246} показана возможность реализации ATRP даже в водных растворах. Однако попытка авторов работы²⁴⁷ использовать ту же методологию для полимеризации (мет)акриламидов оказалась неудачной: процесс плохо контролировался и полученные полимеры имели широкое ММР. Такой же результат получен и в исследованиях^{248, 249}, где для синтезированного ПДМАА найдено $M_w/M_n > 1.6$. Показано, что для полимеризации по методу ATRP необходимо использовать только защищенные кислотные мономеры, которые не могут координироваться с переходным металлом и тем самым отравлять катализатор.⁹ Кроме того, при подготовке каталитической системы лучше брать протонированные основные лиганды, поскольку это препятствует их сильному комплексообразованию с металлом.

Метод ATRP в отличие от «живой» анионной полимеризации является толерантным к природе мономеров и растворителей. Это позволяет формировать сополимеры А-*b*-В-*b*-А, В-*b*-А-*b*-В и А-*b*-В-*b*-С из полярных и неполярных мономеров, начиная с любого из них. Каждый полимер, синтезированный с помощью ATRP, содержит на конце подвижный атом галогена. Поэтому он может выступать как макроинициатор полимеризации других мономеров под действием той же каталитической системы. Ниже рассмотрены некоторые примеры использования ATRP для синтеза двух- и трехкомпонентных блок-сополимеров.

а. Двухкомпонентные блок-сополимеры с неполярными и полярными блоками

В этой группе наиболее популярными объектами синтеза оказались ди- и триблок-сополимеры с участием ПС и защищенных поли(мет)акрилатов. Как отмечено выше, целью защиты (мет)акриловых мономеров было предотвращение отравления катализатора. Ди- и триблок-сополимеры ПС с полибутилакрилатом (ПБА) прогнозируемой молекулярной структуры получены в работе²⁵⁰. Аналогичные сополимеры ПБА-*b*-ПС сформированы авторами исследования²⁵¹ в дисперсии вода – гексан – бридж 98. Для инициирования использовали этил-2-бромизобутират, а для обратимого обрыва — CuBr в комплексе с ДНБП. Полученные блок-сополимеры имели $M_n = 1 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^4$ и $M_w/M_n = 1.12 - 1.25$. Авторами работ^{252–256} синтезированы амфифильные ди- и триблок-сополимеры из ПС и ПАК: методом ATRP получены двух- или трехблочные предшественники (с ПТБА), а после кислотного гидролиза звеньев ТБА — блоки ПАК. Отметим, что в работах^{252, 253} в качестве катализатора использован комплекс CuBr с ПМДЭТА. Для инициирования процесса брали метил-2-бромпропионат. «Псевдоживой» механизм процесса с линейным ростом M_n в зависимости от конверсии наблюдали при 60°C только в полярном растворителе (ацетоне).

По аналогичной схеме получены и блок-сополимеры ПС с ПМАК,^{257, 258} однако в первой работе защищенным мономером был *n*-нитрофенилметакрилат, а во второй — ТБМА.

Примеры успешного использования ATRP-полимеризации для создания диблок-сополимеров с повышенной гидрофобностью (на основе ПС и полифторированных полиалкоксистирола) рассмотрены в публикациях^{259, 260}. Сначала были получены полифторированные мономеры — 2,3,5,6-тетрафтор-4-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)стирол (ТФПФПОС) и 2,3,5,6-тетрафтор-4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктокси)стирол (ТФПДФООС) — и подтверждена их способность к контролируемой ATRP-поли-

меризации.²⁶⁰ Продукты синтеза имели узкое ММР ($M_w/M_n \leq 1.3$). Олигомеры с $M_n = 6.5 \cdot 10^3$ далее использовали как макроинициаторы полимеризации стирола и получили сополимеры типа А-*b*-В (ПТФПФПОС-*b*-ПС и ПТФПДФООС-*b*-ПС) ожидаемой молекулярной структуры с узким ММР. Кроме того, в растворе в ксилоле (из-за плохой растворимости фторированных блоков) осуществили обратный порядок введения мономеров и получили сополимеры типа В-*b*-А. В этом случае $M_{n,ПС}$ составляла $4 \cdot 10^3$ и $9.7 \cdot 10^3$, содержание ПС в сополимерах было 36 и 90 мол.%, а $M_w/M_n \leq 1.37$.

В работе²⁶¹ методом ATRP синтезирован диблок-сополимер с участием поли(4-фторстирола) (ПФС) и ПМА, который путем гидролиза блоков ПМА превратили в амфифильный сополимер ПФС-*b* — ПАК и создали на его основе мицеллярные наночастицы со сшитой «коронай» из сегментов ПАК.

б. Двухкомпонентные блок-сополимеры с полярными блоками

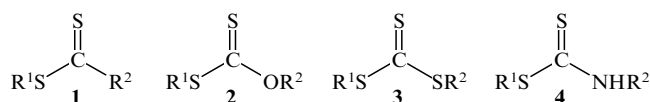
Сообщалось об использовании ATRP для формирования амфифильных диблок-сополимеров с гидрофобными блоками из ПМА или ПММА. В работе²⁶² путем последовательного введения ММА и ТБМА синтезирован блок-сополимерный предшественник, который подвергли селективному гидролизу. В результате получен сополимер ПММА-*b*-ПМАК. По той же схеме был создан²⁶³ амфифильный диблок-сополимер ПАК-*b*-ПМА. Защищенным мономером на первой стадии был ТБА. Наибольший интерес вызвали мицеллообразующие свойства сополимеров.

в. Блочные терполимеры

В последние годы с помощью ATRP создают сополимеры с тремя химически различными блоками. В работе²⁶³ кроме диблок-сополимеров получены также терполимеры ПТБА-*b*-ПС-*b*-ПМА. Последовательное введение ТБА, ПС и ПМА не вызывало никаких осложнений, в отличие от использования механизма «живой» анионной полимеризации (см. раздел II.2). В ходе полимеризации ТБА, МА и стирола по механизму ATRP авторы работы²⁵² получили терполимер ПТБА-*b*-ПМА-*b*-ПС, который путем гидролиза ПТБА превратили в терполимер ПАК-*b*-ПМА-*b*-ПС с растущей гидрофобностью блоков. Изучены характер мицеллообразования таких соединений и возможности формирования наночастиц с химически сшитой «коронай».

7. «Псевдоживая» радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи

В 1998–1999 гг. появились сообщения о создании третьего варианта «псевдоживой» радикальной полимеризации с обратимой реакцией передачи цепи типа присоединения – фрагментации (RAFT).^{264–267} Этот метод оказался наименее чувствительным к природе мономеров, растворителей и внешних условий полимеризации. Благодаря ему удалось осуществить даже контролируемый синтез ПАК ($M_w/M_n = 1.23$) с использованием незащищенной АК ($T = 60^\circ\text{C}$, растворитель — диметилформаид (ДМФА), инициатор — азобис(изобутиронитрил) (АИБН)).²⁶⁴ Особенности полимеризации по методу RAFT заключается в наличии дитиозфирного агента передачи цепи (Chain Transfer Agent (CTA)) с общей структурой **1–4**



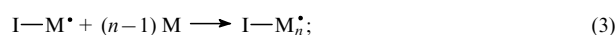
который быстро реагирует или с радикалом инициатора (например, АИБН), или с растущей полимерной цепью, образуя новый СТА, или с макроСТА, и активный радикал (R^1), реиницирующий полимеризацию:

иницирование

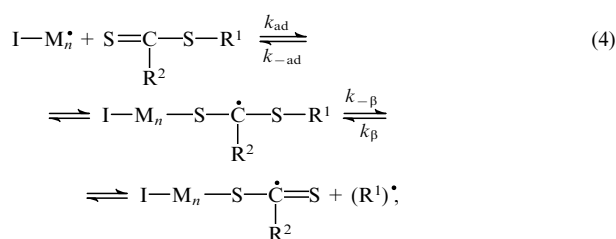


где k_d — константа скорости распада инициатора;

рост цепей



реакция присоединения — фрагментации

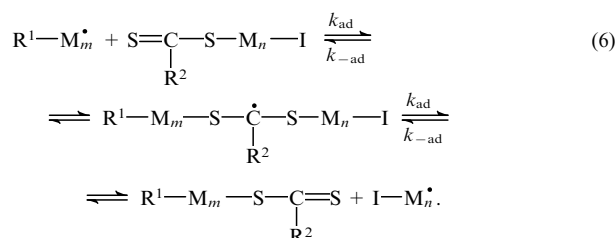


где k_{ad} и k_{-ad} — константы скорости присоединения молекул (макро)СТА к растущим цепям и их отрыва соответственно, k_{β} и $k_{-\beta}$ — константы скорости присоединения радикалов (R^1) к молекулам макроСТА и их фрагментации соответственно;

реиницирование/рост



выравнивание цепей (вырожденная передача)



«Псевдоживой» режим полимеризации обеспечивает обратимость реакции передачи цепи.^{264, 265, 268} Обратимая (вырожденная) передача цепей происходит до тех пор, пока ММ растущих цепей практически не сравниваются. Это и обеспечивает узкое ММР.

Константа вырожденной передачи цепей, т.е. обмена (exchange) радикалов в молекулах СТА (стадия (6)), определяется как

$$C_{ex} = \frac{k_{ex}}{k_p} = 0.5 \frac{k_{ad}}{k_p},$$

где k_{ex} и k_p — константы скорости вырожденной передачи и роста цепи.^{185, 186} Когда $C_{ex} \geq 100$, исходный СТА при малых конверсиях полностью превращается в макроСТА по реакции (4), и далее уже макроСТА участвует в актах вырожденной передачи цепей по реакции (6). Показано, что наибольшие значения C_{ex} характерны для RAFT-полимеризации *n*-алкилакрилатов, меньше — для стирола и еще меньше — для MMA.²⁶⁹ Так, при полимеризации стирола ($T = 40^\circ\text{C}$) и MMA ($T = 60^\circ\text{C}$) под действием макроСТА (полистирилди-

тиобензоата) $C_{ex} = 6000 \pm 2000$ и 140 соответственно.²⁷⁰ Наличие промежуточных радикальных интермедиатов (см. стадии (4), (6)) доказано методом ЭПР при RAFT-полимеризации стирола, *n*-бутилакрилата (*n*-БА), *N*-винилпирролидона, ВА и других мономеров.^{271, 272} Исключением был MMA, для которого это сделать не удалось из-за высокого значения k_{-ad} .²⁷¹ Примерами первых СТА (в синтезе ПАК) были 1-фенилэтилдитиобензоат²⁶⁴ и 1-цианоэтил-2-пирролидон-1-карбдитиоат.²⁷³

Для реализации RAFT-процесса скорость присоединения радикалов к двойной связи $C=S$ и последующего отрыва активных радикалов должна быть больше скорости роста цепей. Поэтому выбор R^1 и R^2 в молекуле СТА имеет ключевое значение. Для быстрого присоединения радикалов к СТА заместитель R^2 должен оказывать стабилизирующий эффект. Как правило, эту роль исполняет фенильная группа.²⁶⁸ Чтобы происходил быстрый отрыв радикала R^1 , он должен быть, во-первых, достаточно долгоживущим, во-вторых, активным в реакции реиницирования, в-третьих, иметь вблизи объемные группы во избежание реакции рекомбинации. С учетом этих требований хорошие результаты показал третичный радикал 4-цианопентановой кислоты.^{268, 273, 274} Надлежащим подбором заместителя R^2 можно устранить и известный эффект сильного замедления скорости роста цепей в присутствии RAFT-агентов.^{186, 267}

Для управления процессом радикальной полимеризации было предложено²⁷⁵ использовать также реакцию передачи растущих цепей на дитиокарбонаты (ксантаты), общую формулу которых отражает структура 2. Этот вид управляемой радикальной полимеризации авторы называли «молекулярным дизайном за счет передачи на ксантаты» (MADIX). Среди других СТА, которые используют для обратимой передачи цепей, отметим тритиокарбонаты 3 и дитиокарбаматы 4.^{273, 276–278} Так, хороший контроль полимеризации АК обеспечивали дибензил- и бис(1-фенилэтил)тритиокарбонаты,²⁷⁹ а полимеризации *N*-изопропилакриламида — бензил- и кумилдитиокарбаматы.²⁷⁷

Среднечисловая ММ полимера, полученного с помощью обратимой реакции передачи цепей, определяется из соотношения²⁸⁰

$$\bar{M}_n = q \frac{M_M [M]_0}{[CTA]_0 + 2f_i [I]_0 (1 - e^{-k_d t})} + M_{CTA},$$

где M_M и M_{CTA} — молекулярные массы мономера и СТА, а $[M]_0$ и $[CTA]_0$ — начальные концентрации реагентов. В идеальном RAFT-процессе число полимерных цепей, возникших непосредственно из молекул инициатора, должно быть минимальным. В этом случае второе слагаемое в знаменателе становится незначительным по сравнению с $[CTA]_0$. Кроме того, при высокой молекулярной массе полимера значением M_{CTA} можно пренебречь. Поэтому в большинстве работ по RAFT-полимеризации $\bar{P}_n$ оценивали по формуле

$$\bar{P}_n = q \frac{[M]_0}{[CTA]_0}.$$

На концах полимеров после синтеза остаются дитиоэфирные, ксантатные, тритиокарбонатные или дитиокарбаматные группы, что дает возможность продолжать управляемую радикальную полимеризацию других мономеров и получать линейные блок-сополимеры. С использованием этого метода возможен управляемый синтез анионных и катионных полиэлектролитов и полиэлектролитных блок-сополимеров в водной среде. Ниже приведены примеры получения блок-сополимеров по разным вариантам метода. Все они касаются диблок-сополимеров, содержащих хотя бы один полярный блок.

а. Диблок-сополимеры с неполярными и полярными блоками

Имеется несколько сообщений о синтезе данных блок-сополимеров с использованием обратимых реакций присоединения–фрагментации. Так, в работе²⁸¹ методом MADIX получен в эмульсии сополимер ПС-б-ПЭА (полиэтилакрилат). Путем гидролиза этилакрилатных звеньев его переводили в амфифильный сополимер ПС-б-ПАК. В работе²⁸² аналогично получен сополимер ПС-б-ПЭА ($M_{n\text{ПС}} = 2 \cdot 10^3$, $M_{n\text{ПЭА}} = 1.95 \cdot 10^4$; $M_w/M_n \sim 2.0$) и исследовано влияние степени гидролиза ПЭА на характер мицеллообразования диблок-сополимера в водной среде. Методом RAFT синтезирована серия сополимеров поли(Ст-alt-МА)-b-ПС с изменяемой длиной обоих блоков ($M_n = (3.11 - 3.52) \cdot 10^4$) и узким ММР ($M_w/M_n = 1.09 - 1.16$).²⁸³

б. Блок-сополимеры с полярными (в том числе ионогенными) блоками

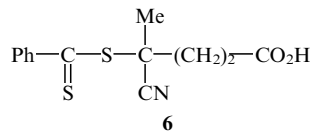
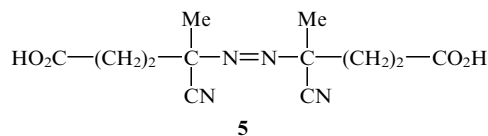
Авторы работы²⁶⁵ использовали метод RAFT для синтеза диблок-сополимеров с участием ПАК и ПМАК: ПБА-б-ПАК, ПММА-б-ПМАК и ПБМА-б-ПМАК (здесь ПБМА — полибензилметакрилат). Полимеризацию проводили в ДМФА с 1-фенилэтилдитиобензоатом в качестве СТА. Полученные сополимеры имели низкую полидисперсность. Позже были получены блок-сополимеры из ПАК и поли(*N*-изопропилакриламида) (ПАК-б-ПИПАА).²⁷³ В качестве СТА в RAFT-полимеризации использовали 1-цианоэтил-2-пирролидон-1-карбидтиоат. Первым блоком была ПАК, которая далее становилась макроСТА при полимеризации *N*-изопропилакриламида. Диблок-сополимеры с теми же компонентами получены также с использованием в качестве СТА бензил- и кумилдитиокарбаматов.²⁷⁷ Присутствие на концах сополимеров дитиокарбаматных групп важно для последующего превращения их в тиолы и дальнейшей конъюгации с белками или лекарственными препаратами.

В ряде цитированных выше статей, а также в большинстве рассмотренных ниже работ, где «псевдоживую» радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепей использовали для синтеза блок-сополимеров с полярными блоками, отмечено, что лучшие результаты (более узкое ММР) получаются, если вначале синтезировали более «жесткий» блок. Этот факт указывает на важную роль конформации первого блока в процессах иницирования и роста второго блока. Путем полимеризации в первую очередь акриловой кислоты, а потом ТБА с использованием в качестве СТА тритиокарбоната или ксантата авторы исследования²⁸⁴ получили амфифильные блок-сополимеры ПАК-б-ПТБА с хорошо управляемой молекулярной структурой. Способ получения блок-сополимеров на основе поли(мет)акрилонитрила (ПМАН и ПМА) по методу RAFT, начиная с «жесткого» блока (ПМАН) был даже запатентован.²⁸⁵ Для синтеза линейных блок-сополимеров был предложен СТА общей формулы $R-S-C(=S)Z$, где *R* — подвижная группа, способная легко отщепляться по радикальному механизму, а *Z* — атом водорода, галогена, а также низкомолекулярная или полимерная группа.

Методом MADIX синтезированы блок-сополимеры с двумя гидрофильными блоками ПАА и ПАК.²⁸⁶ В качестве СТА были использованы моно- или бифункциональные ксантаты. Значение M_w/M_n для сополимеров типа А-б-В и А-б-В-б-А составило ≤ 1.5 .

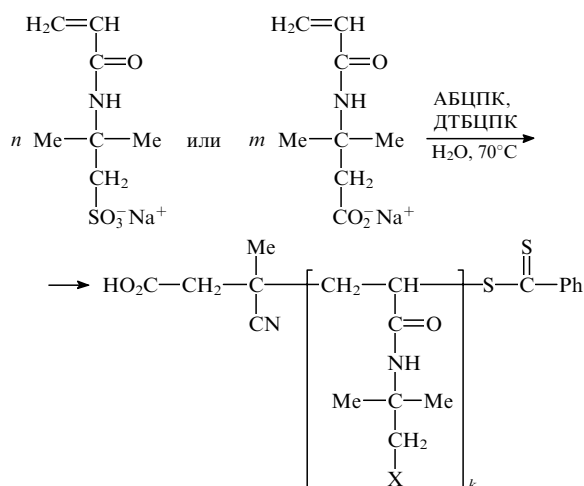
В области синтеза полиэлектролитных блок-сополимеров интересны работы^{268, 287}, в которых усовершенствован метод RAFT. Инициатором полимеризации была 4,4'-азо-бис(4-цианопентановая) кислота (АБЦПК) (5), которая после термического разложения давала такие же третичные радикалы 4-цианопентановая кислота, что и при отрыве от

молекул СТА (дитиобензоата 4-цианопентановой кислоты (ДПБЦПК) (6)) в процессе передачи цепей.



Таким способом успешно был проведен управляемый радикальный синтез трех диблок-сополимеров с различными полианионными или поликатионными блоками непосредственно в водной среде: ПССNa-б-ПВБNa на основе поли(4-стиролсульфоната) натрия и поли(4-винилбензоата) натрия, ПВТМАХ-б-ПДМВБА на основе поливинилтри-метиламмонийхлорида и поли(*N,N*-диметилвинилбензиламина), а также ПААМПСNa-б-ПААМБNa с участием поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоната) натрия и поли(3-акриламидо-3-метилбутаноата) натрия. Первые два сополимера получали в две отдельные стадии.²⁶⁸ На первой стадии в запаянных ампулах при 70°C в течение 8 ч получили практически монодисперсные ПССNa и ПВТМАХ с концевыми дитиозфирными группами. В процессе синтеза наблюдали монотонный рост молекулярной массы блоков с увеличением конверсии. На второй стадии оба блока использовали как макроСТА в «псевдоживой» радикальной полимеризации винилбензоата натрия и *N,N*-диметилвинилбензиламина. Эту стадию проводили в реакторе при 70°C в инертной атмосфере в течение 24 ч. Сополимер с полианионными блоками имел $M_n = 1.86 \cdot 10^4$ и $M_w/M_n = 1.18$, а сополимер с поликатионными блоками — $M_n = 5.1 \cdot 10^4$ и $M_w/M_n = 1.37$.

Синтез третьего сополимера ПААМПСNa-б-ПААМБNa из *N*-замещенных акриламидов проводили также в две стадии, но в одном реакторе²⁸⁷



$\text{X} = \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ или $\text{CO}_2^- \text{Na}^+$, $k = (n + m)$ или $(m + n)$.

Авторы меняли порядок введения мономеров и изучали весь процесс полимеризации, поскольку, как отмечено выше, осуществление полимеризации акриламидных мономеров методами SFRP и ATRP является проблематичным. При полимеризации первого блока (ПААМПСNa или ПААМБNa) значение M_n линейно возрастало с увеличением конверсии, реакция имела первый порядок по концентрации мономера, но на зависимости конверсии от времени имелся

индукционный период (~ 1 ч). Наличие этого периода было связано²⁸⁷ с низкой скоростью иницирования выбранным инициатором. Вместе с тем, в отличие от методов SFRP и ATRP, при использовании которых полидисперсность продукта, как правило, уменьшается с конверсией, в данном случае значение M_w/M_n с конверсией немного увеличивалось, но не превышало 1.3. Поскольку сильные полиэлектролиты в воде имеют повышенную вязкость, что угрожает снижением скорости процесса, на второй стадии полимеризации концентрацию второго мономера снижали в 2 раза. Одновременно в 2 раза увеличивали время полимеризации второго блока. Значения M_n сополимеров ПААМПСNa-b-ПААМБNa и ПААМБNa-b-ПААМПСNa, равные $6.97 \cdot 10^4$ и $5.79 \cdot 10^4$, прекрасно согласовывались с теоретическими значениями; низкими были и величины M_w/M_n , равные 1.14 и 1.16 соответственно.

в. Мультиблок-сополимеры

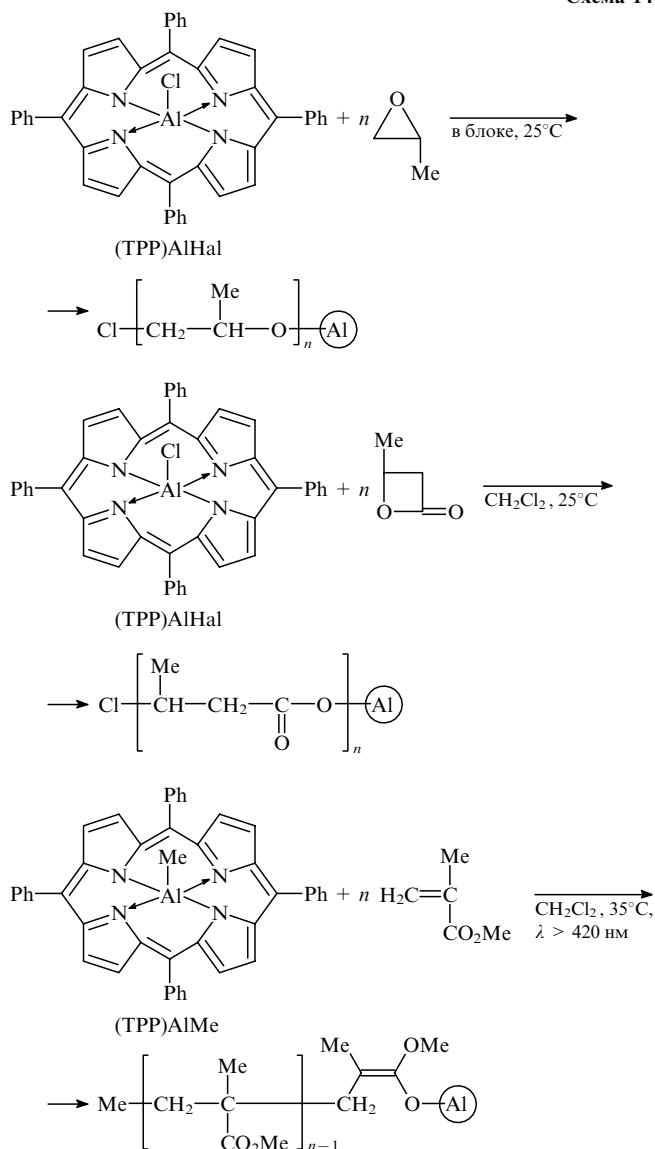
Перспективы, которые открыли методы RAFT и MADIX для синтеза блок-полиэлектролитов в водной среде, омрачаются рядом обстоятельств. Во-первых, большинство агентов обратимой передачи цепи нерастворимы в воде. Во-вторых, получение сополимеров даже с одним полиэлектролитным блоком часто приводит к резкому повышению вязкости среды. Это осложняет или исключает продолжение RAFT-полимеризации при формировании три- и мультиблок-сополимеров. Поэтому в последнее время много внимания уделяют технологическим аспектам реализации данного полимеризационного процесса. Так, в работах^{288–292} рассмотрены перспективы RAFT-синтеза гомополимеров и сополимеров в режиме эмульсионной/миниемульсионной полимеризации. Преимущества RAFT-процесса в условиях эмульсионной/миниемульсионной полимеризации в сравнении с тем же процессом в гомогенной среде заключаются в более высокой скорости роста (за счет сегрегации радикалов), а также в более легкой переработке продукта благодаря его низкой вязкости в растворе при высоком содержании полимера. Для расширения возможностей такой технологии предложено использовать вместо одного целую цепочку связанных реакторов непрерывного действия.²⁹³ Это позволяет достигать более высоких конверсий мономеров в меньших реакционных объемах и получать мультиблок-сополимеры заданной архитектуры с узким ММР. На примере синтеза мультиблок-сополимеров градиентного типа с участием Ст и *n*-бутилакрилата авторы показали возможность легкого изменения длины и соотношения мономеров в каждом блоке при изменении температуры, скорости течения смеси по реакторной цепочке и места введения эмульсии второго мономера. Полимеризацию проводили при 72–77°C (инициатор — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, СТА — 1-фенилэтилфенилдитиоацетат, эмульгатор — ДДСNa).

8. Иные методы

Остановимся еще на одном, менее распространенном, методе «живой» полимеризации — последовательной анионно-координационной полимеризации с участием металлопорфиринов, которая позволяет получать отдельные блок-сополимеры заданной молекулярной архитектуры. Детально этот метод рассмотрен в обзоре⁴⁶ и касается контролируемой полимеризации с раскрытием цикла оксиранов, β -лактонов, δ -валеролактонов, ϵ -капролактона, D-лактида, а также метакрилатов и метакрилонитрила, осуществляемой при комнатной температуре. Инициаторами полимеризации и «нано-

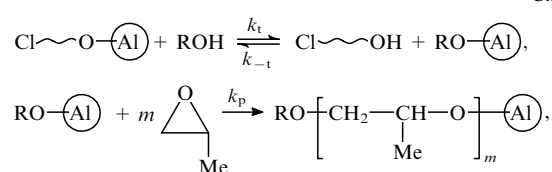
реакторами», где к растущим цепям присоединяется каждая следующая молекула мономеров по анионно-координационному механизму, выступают хлор-, метил- и метоксипроизводные 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина алюминия.⁴⁶ Центрами роста при полимеризации оксиранов, δ -валеролактонов, ϵ -капролактона и D-лактида выступают алкоксиды алюминия, при полимеризации β -лактонов — карбоксилат алюминия, а при полимеризации метакрилатов — енолят алюминия (см. процессы, представленные на схеме 14).

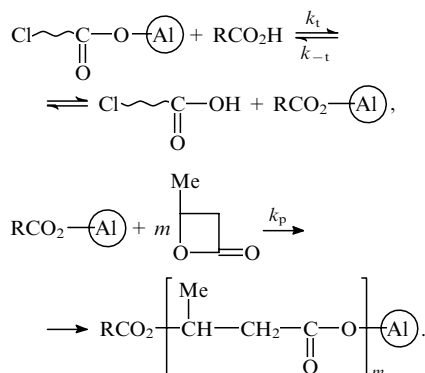
Схема 14



Важными элементами управления полимеризацией гетероциклов (см. первый и третий процессы на схеме 15) являются обратимые реакции обрыва цепей протонами спиртов или карбоновых кислот (при полимеризации оксиранов и лактонов).^{46, 294}

Схема 15





Скорость реакций обратимого обрыва значительно превосходит скорость роста цепей: $k_1/k_p = 10$ (см.²⁹⁴). Поэтому коэффициент полидисперсности полученных полимеров остается очень низким ($M_w/M_n \approx 1.1$). Среднечисловая степень полимеризации в этих процессах определяется соотношением⁴⁶

$$\bar{P}_n = q \frac{[\text{M}]_0}{[(\text{TPP})\text{AlHAl}] + [\text{H}]},$$

где $[\text{H}]$ — концентрация соединения с подвижным протоном (спирта или кислоты). За счет быстрого обратимого обрыва цепей протонами спиртов или кислот эти процессы идут несколько дней или недель до истощения гетероциклов.⁴⁶ Но их скорость растет при введении стерически затрудненных кислот Льюиса, например бис[2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенолята] метилалюминия.²⁹⁵

Соединение $(\text{TPP})\text{AlHAl}$ в отличие от гетероциклов не инициирует полимеризацию метакрилатов и метакрилонитрила. Полимеризация данных мономеров в присутствии $(\text{TPP})\text{AlMe}$ возможна только при облучении системы видимым светом (см. последнюю реакцию на схеме 14). Скорость этих медленных процессов также повышают путем введения твердых кислот Льюиса, таких как бис[2,6-ди(*трет*-бутил)-фенолята] метилалюминия, трифенилфосфина и органоборных соединений.⁴⁶ Кислоты Льюиса координируют с карбонильными группами мономеров и повышают их электрофильность. Для успешной полимеризации метакрилатов без облучения используют более нуклеофильные порфирины, такие как пропилютио- и фенилютио(5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)алюминий вместе с бис[2,6-ди(*трет*-бутил)-4-метилфенолята] метилалюминия.⁴⁶ Показано, что в этих процессах степень полимеризации (вплоть до $P_n = 300$) определяется соотношением

$$P_n = \frac{q[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0},$$

а ММР является очень узким ($M_w/M_n = 1.05 - 1.2$).⁴⁶

С использованием порфиринов алюминия сформированы диблок-сополимеры из двух оксиранов,^{296,297} двух β -лактонов,²⁹⁸ β -лактона и оксирана.²⁹⁸ В последнем случае первым полимеризовали β -лактон, поскольку карбоксилат алюминия на конце цепи инициировал полимеризацию оксиранов, в то время как соответствующий алкоксид алюминия не мог полимеризовать β -лактон. Соответствующие диблок-сополимеры были получены также при последовательной полимеризации ЭО и ϵ -капролактона,⁸³ пропиленоксида и D-лактида,²⁹⁹ различных метакрилатов.³⁰⁰ Заметим, что в отличие от карбоцепных полимеров продукты полимеризации гетероциклов, в частности простые и сложные полиэфиры, имеют уникальную способность к биodeградации.³⁰¹ Поэтому в последнее годы значительное внимание уделяется созданию блок-сополимеров именно с такими блоками.¹⁰⁴⁻¹⁰⁹

III. Сочетание различных механизмов полимеризации мономеров

Альтернативную группу методов получения блок-сополимеров, которой посвящен данный раздел, объединяет один главный признак: использование в процессе синтеза различных полимеризационных механизмов. Такой путь создания блок-сополимеров назван мультимодальной полимеризацией.⁹ Началом нового направления следует считать работу³⁰², в которой впервые сделан переход от «живой» катионной (ТГФ) к «живой» анионной (Ст) полимеризации. Практически сразу эту тему начали активно развивать и обсуждать в литературе.^{303,304} Главным стимулом развития мультимодальных полимеризационных процессов было желание сформировать сополимеры из блоков различной химической природы, которые сложно или невозможно получить последовательной полимеризацией мономеров по одному механизму. Определенную роль сыграло и стремление использовать в синтезе блок-сополимеров готовые полимеры, выпускающиеся в промышленном масштабе. Поэтому в настоящее время активно развиваются три подхода к синтезу линейных блок-сополимеров с помощью различных полимеризационных процессов: 1) создание на концах готовых полимеров макроинициаторов радикальной, ионной или иной полимеризации; 2) сочетание различных механизмов управляемой («живой» ионной и «псевдоживой» радикальной) полимеризации; 3) использование бифункциональных инициаторов. Рассмотрим каждый из них.

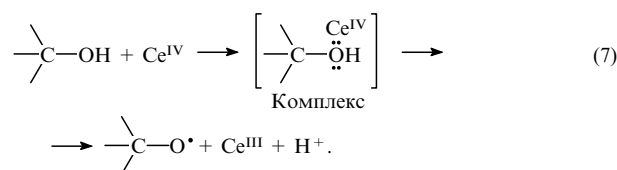
1. Формирование макроинициаторов на основе готовых блоков

Для превращения концов полимеров в макроинициаторы полимеризации необходимо наличие на них активных групп определенной химической природы. В ряде полимеров такие группы образуются в процессе синтеза. Примером является ПЭГ, содержащий на концах активные ОН-группы. В других полимерах, особенно в практически важных полиолефинах (ПЭ, полипропилене (ПП), ПС, поли(4-метилпент-1-ене) и т.д.) необходимые группы создают в процессе их синтеза или после него.^{8,305}

а. Макроинициаторы на основе полиэтиленгликоля

Использованию ОН-групп ПЭГ и МЭПЭГ для получения макроинициаторов радикальной полимеризации и синтеза блок-сополимеров типа А-b-B, А-b-B-b-A и B-b-A-b-B посвящено много статей, в частности³⁰⁶⁻³¹⁰. Наиболее полно эти вопросы освещены в обзоре⁶. Известны два основных пути превращения ПЭГ в макроинициаторы. По одному из них «активируют» прямо ОН-группы ПЭГ в присутствии других мономеров и формируют блок-сополимеры. По другому — концы ПЭГ модифицируют, затем «активируют» в присутствии мономеров и получают ди- или триблок-сополимеры. Рассмотрим конкретные примеры.

Прямая «активация» ПЭГ возможна при окислительно-восстановительной реакции образования и разрушения комплексов ОН-групп с ионами металлов переменной валентности (Co^{III} , Ce^{IV} , Mn^{III} и т.д.).³¹¹ Механизм реакции для изолированных ОН-групп (в случае соли Ce^{IV}) следующий:^{311,312}



Время жизни промежуточного комплекса меняется от десятков секунд до нескольких часов в зависимости от строения гидроксилсодержащего соединения.³¹²

Впервые реакцию (7) для синтеза сополимеров ПАН-б-ПЭО-б-ПАН (ПАН – полиакрилонитрил) использовали авторы работы³⁰⁶. Исходный ПЭГ имел молекулярную массу $4.4 \cdot 10^3$. Полученный триблок-сополимер содержал 12–20 мас.% ПЭО. Позже тем же способом были получены^{307, 308} сополимеры ПАА-б-ПЭО-б-ПАА, ПЭО-б-ПИПАА, ПИПАА-б-ПЭО-б-ПИПАА и ПАК-б-ПЭО-б-ПАК с изменяемой молекулярной массой блока ПЭО. Аналогично, но с использованием Mn^{III} , синтезирован сополимер ПММА-б-ПЭО-б-ПММА.³⁰⁹

Гидроксильные группы ПЭГ модифицировали и формировали макроинициаторы, образующие свободные радикалы при изменении температуры, другим методом. Так, в результате взаимодействия ПЭГ с 4,4-азобис(4-цианопентановой кислотой) получали полиазоэфир, который использовали для создания диблок-сополимеров ПЭО-б-ПАА (схема 16).³¹⁰

Такой же термический макроинициатор был получен как промежуточный продукт синтеза сополимеров ПЭО-б-ПС, ПЭО-б-ПМА, ПЭО-б-ПММА, ПЭО-б-ПВА и ПЭО-б-ПАН.³¹³ Активность мономеров сравнивали при равной концентрации макроинициатора и в одинаковых условиях

(60°C, 24 ч). Скорость полимеризации МА и ММА была более высокой, поэтому для этих мономеров наблюдались более высокие значения q и молекулярных масс блоков. Действительно, q для МА и ММА достигало 80–85%, а для стирола оно не превышало 20%. В работе³¹⁴ указанный макроинициатор получали взаимодействием ПЭГ с ангидридом 4,4-азобис(4-цианопентановой кислоты). Далее проводили его термическую «активацию» в присутствии стирола и формировали сополимер ПЭО-б-ПС.

Макроинициатор с концевыми сложноэфирными группами синтезировали по реакции ПЭГ ($M_n = 400$) с хлорангидридом азобис(цианопентановой) кислоты в присутствии хлорангидрида бензойной или уксусной кислот (схема 17).³¹⁵ С помощью этого макроинициатора полимеризовали Ст и получали жидкий блок-сополимер ПЭО-б-ПС с $M_n = 2.2 \cdot 10^4 - 2.9 \cdot 10^4$.

Еще один полиазоэфир синтезировали путем взаимодействия ПЭГ с АИБН в кислой среде (схема 18).³¹⁶ При его нагревании в водном растворе акрилонитрила образовывался ПЭО-б-ПАН (максимальный выход 40 мас.% при 85°C). Продукт реакции был полидисперсным: содержал растворимую (6–12% ПАН) и нерастворимую (86–92% ПАН) фракции.

Более сложный способ создания макроинициаторов на основе ПЭГ для полимеризации стирола предложен в

Схема 16

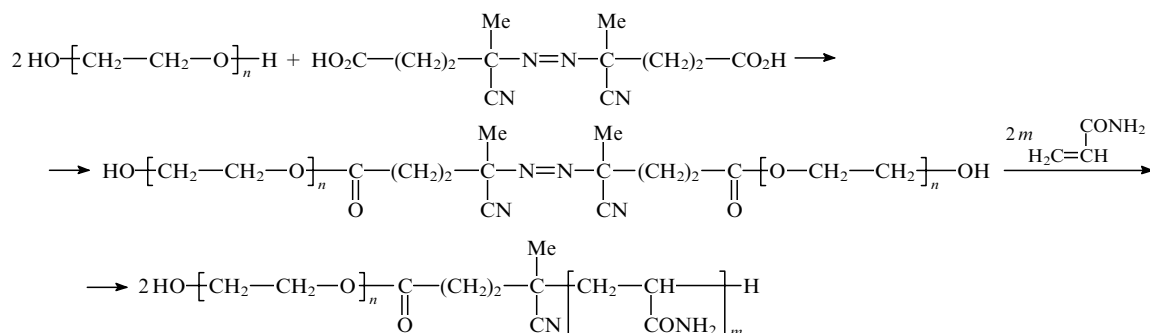
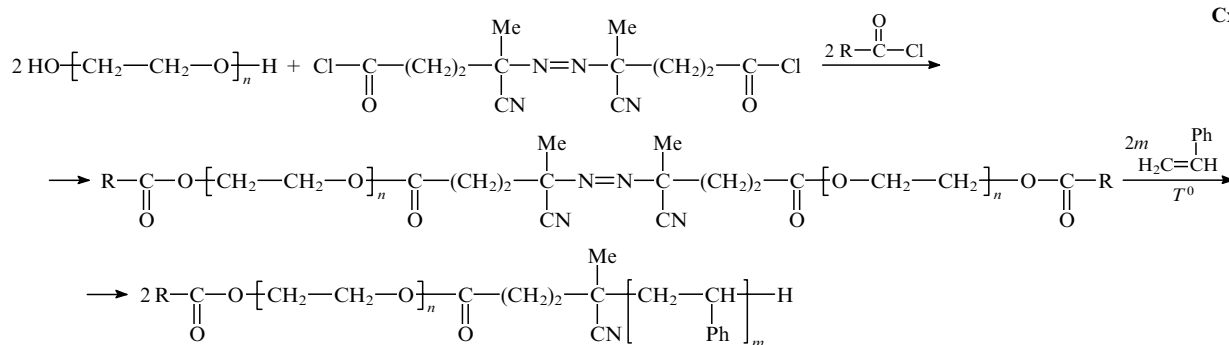
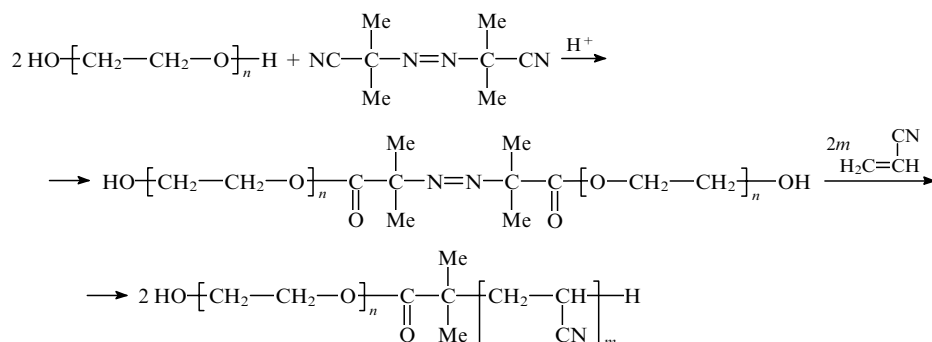


Схема 17



R = Ph или Me.

Схема 18



работе³¹⁷. Реакцией ПЭГ с алифатическим диизоцианатом и далее — с 4,4-азобис(4-цианопентан-1-олом) формировали макроазокарбамат, термическая обработка которого в присутствии стирола давала сополимер ПЭО-б-ПС (схема 19).

По аналогичной схеме синтезировали макродиазокарбамат, используя диизоцианат изофорона, и инициировали полимеризацию ММА.³¹⁸ Конечный продукт — сополимер ПММА-б-ПЭО-б-ПММА — имел $M_w = (2-7) \cdot 10^5$.

Иной вариант модификации ОН-групп ПЭГ с целью получения триблок-сополимеров ПС-б-ПЭО-б-ПС реализован в соответствии со схемой 20.^{319, 320} Сначала ПЭГ смешивали с диизоцианатом изофорона, затем — с дигидропероксидом общей формулы $\text{HO}-\text{R}-\text{OONH}$ или монопероксидом Bu^tOONH . В результате образовывался еще один термический макроинициатор — дипероксикарбамат ПЭО. Конечный триблок-сополимер имел широкое ММР и содержал гомополимер вследствие реакции передачи цепи.³¹⁹

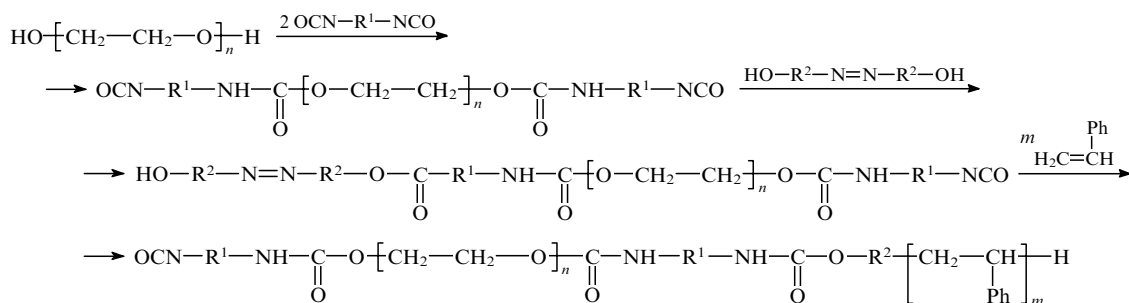
Прямую «активацию» ОН-групп полиазоэфира на основе ПЭГ (при взаимодействии с Ce^{IV} или Mn^{III}) с последующим

термическим инициированием использовали³²¹ для получения блок-сополимеров ПММА-б-ПЭО-б-ПММА и ПММА-б-ПЭО-б-ПС (схема 21). Бифункциональный полиазоэфир обрабатывали при комнатной температуре солями Ce^{IV} или Mn^{III} в растворе ММА. Полученный тетраблок-сополимер с центральной азогруппой нагревали в присутствии стирола или ММА.

Естественно, блок-сополимеры — продукты радикальной полимеризации мономеров под действием макроинициаторов ПЭГ — имели более широкое ММР, чем блок-сополимеры, полученные методами последовательной управляемой полимеризации. Тем не менее в первом случае был возможен более широкий выбор партнеров для ПЭГ.

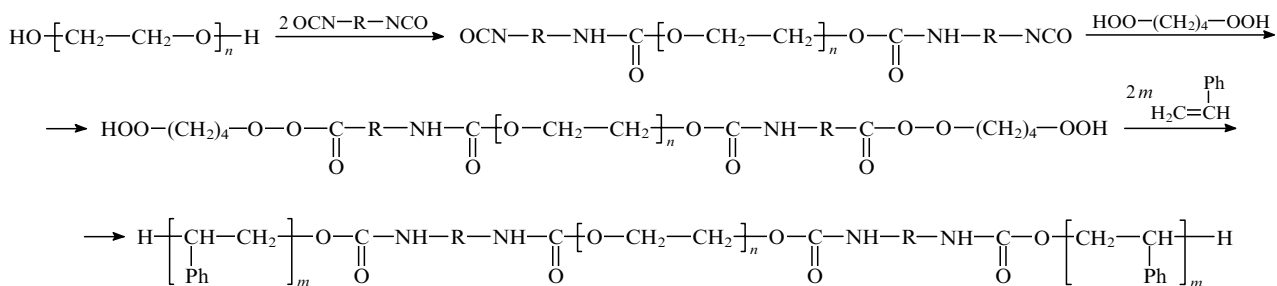
В последние годы появились публикации с описанием вариантов превращения ПЭГ в моно- и бифункциональные макроинициаторы анионной с раскрытием цикла полимеризации лактонов и лактидов для создания биodeградируемых блок-сополимеров^{108, 109} (см. раздел II.2), а также работы по формированию из ПЭГ макроинициаторов управляемой

Схема 19



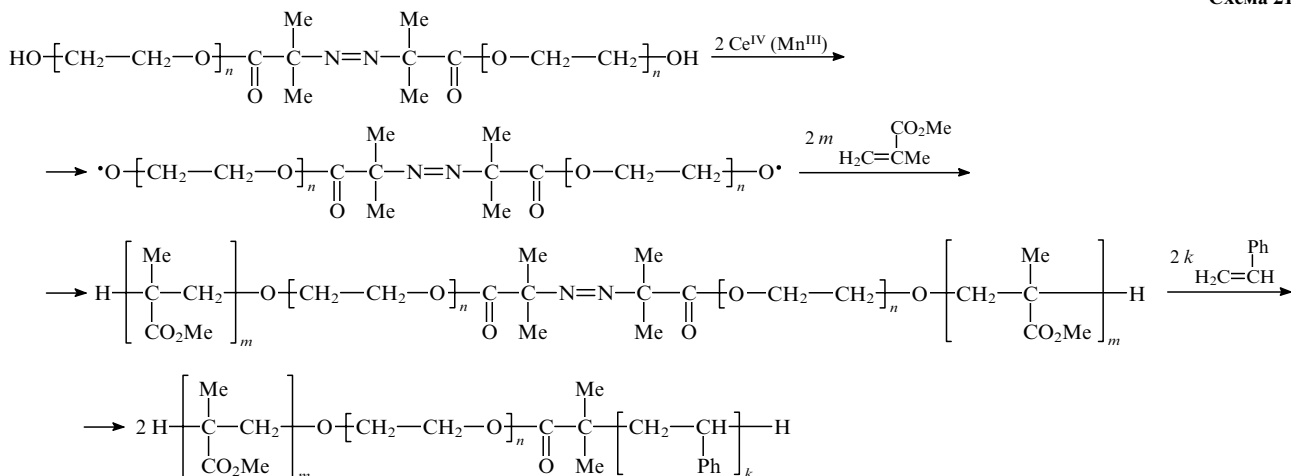
$\text{R}^1 = \text{Alk}$, $\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_3-\text{CMe}-\text{CN}$.

Схема 20



$\text{R} = \text{CH}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})$.

Схема 21



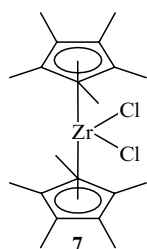
радикальной полимеризации. Так, авторами статей^{322,323} получены бромпроизводные ПЭГ и статистических сополимеров этилен- и пропиленгликолей [поли(ЭГ-со-ПГ)], которые были использованы в полимеризации 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) по методу ATRP. Цепочки ПЭГ ($M_n = 2 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$) и поли(ЭГ-со-ПГ) ($M_n \sim 1 \cdot 10^3$, содержание ЭГ — 74 мас.%) превращали в макроинициаторы путем этерификации OH-групп бромангидридом бромизобутановой кислоты. Методом ЯМР ^1H подтверждена предельная степень функционализации концов ($F_n = 1$). В результате полимеризации ПФС по механизму ATRP по обоим концам полиэфиров получены триблок-сополимеры ППФС-б-ПЭГ-б-ППФС и ППФС-б-П(ЭГ-со-ПГ)-б-ППФС. При этом прирост ММ центральных блоков составил 15–84 мас.%, а $M_w/M_n < 1.22$. Триблок-сополимеры образовывали пленки с четким микрофазовым разделением и комплексы с солями Li^+ .

В публикации³²⁴ описан уникальный синтез диблок-полиэлектролита ПЭО-б-ПМАНa по механизму ATRP в водной среде. В качестве макроинициатора процесса полимеризации МАНa использовали бромпроизводное ПЭГ, а в качестве катализатора — систему $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}-2,2'$ -бипиридил. Отмечен хороший выход сополимера и узкое ММР. Особенность синтеза заключалась в наличии оптимального значения pH, равного 8–9, при этом значении обеспечивался необходимый баланс между возможным снижением скорости роста ПМАНa (при слишком высоком pH) и конкурентным протонированием 2,2'-бипиридила (при слишком низком pH).

6. Макроинициаторы на основе полиолефинов

Полиолефины — многотоннажные промышленные полимерные материалы, однако из-за отсутствия полярных групп они плохо совмещаются с неорганическими наполнителями, полярными полимерами, стекловолокном, пигментами и металлами. Эффективным способом улучшения совместимости полиолефинов с другими материалами является создание на их основе блок-сополимеров с полярными блоками. Поэтому большие усилия исследователей в последнее десятилетие были направлены на разработку методов функционализации полиолефинов. Наиболее полно эти методы обсуждены в обзорах^{8,305}. Ниже представлены наиболее перспективные из них, используемые для создания линейных блок-сополимеров. В этой связи сначала рассмотрим синтез полиолефинов.

Современным промышленным методом синтеза стереорегулярных полиолефинов является ионно-координационная полимеризация с участием гетерогенных или гомогенных катализаторов Циглера–Натта (например, $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) на порошкообразном MgCl_2).^{22,305} Механизм этого процесса хорошо известен.^{22,23} В последние годы в этой области активно используют новые гомогенные металлоценовые и пост-металлоценовые катализаторы. Главной составляющей металлоценовых катализаторов является сэндвичеобразный комплекс переходного металла IV группы периодической системы (Ti, Zr или Hf) с двумя лигандами цикlopентадиенильного типа (7). В ряде



Cp_2ZrCl_2 ($\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$)

Комплекс с незамещенными лигандами

Cp^*ZrCl_2 ($\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$)

Комплекс с замещенными лигандами

случаев лиганды могут быть связаны мостиковыми группами с участием атома углерода или кремния.³⁰⁵

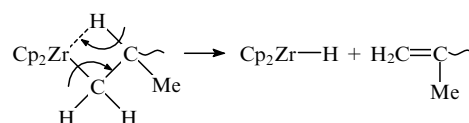
Активным сокатализатором металлоценов является метилалюмоксан (MAO) общей формулы $-\{\text{Al}(\text{Me})-\text{O}\}_n-$ с молекулярной массой от $8 \cdot 10^2$ до $1.5 \cdot 10^3$ (см.³⁰⁵), который образуется при частичном гидролизе триметилалюминия. В пост-металлоценовых катализаторах вместо цикlopентадиенилов используют, например, незамещенные и замещенные инденовые (Ind) или флуореновые (Flu) лиганды, в частности $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$.³⁰⁵ Способность лигандов отдавать электроны переходному металлу увеличивается в ряду: $\text{Cp} < \text{Ind} < \text{Flu}$.³²⁵ Варьируя электронные и стерические эффекты путем изменения строения лигандов, можно управлять полимеризацией, стереорегулярностью и ММ полиолефинов, а также модифицировать их концы.

Функционализацию концов гомо- или сополиолефинов с целью получения макроинициаторов осуществляют в процессе их металлоценового синтеза (для удешевления продуктов) двумя основными методами: на концах цепей в соответствии с первым методом образуются ненасыщенные группы, требующие дальнейшей химической модификации, а в соответствии со вторым — группы, способные при определенной активации сразу инициировать блок-сополимеризацию.

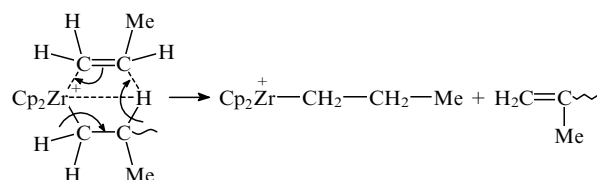
В основе формирования двойных связей на концах полиолефинов лежат процессы передачи β -атома водорода или β -алкильных групп (если они есть), которые развиваются в активных центрах роста цепей (реакции, приведенные на схеме 22) и снижают молекулярную массу полимера.^{8,305} Передачу первого типа с образованием гидридов металлов и алкенов (первая реакция) наблюдали в активных центрах нейтральных и положительно заряженных алкилметаллоценов.³⁰⁵ Передачу второго типа (вторая реакция) зафиксировали при полимеризации пропилена на гетерогенных металлоценовых катализаторах и при сополимеризации пропилена с этиленом на катализаторе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$.³⁰⁵ Передачу β -алкильных (метильных) групп на переходный металл (третья реакция) наблюдали³²⁶ при изучении олигомеризации пропилена с катализатором Cp_2^*LaMe .

Схема 22

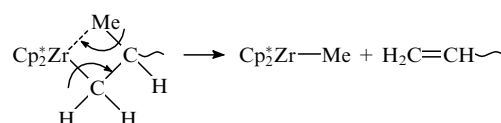
Передача β -атома водорода на переходный металл



Передача β -атома водорода на мономер



Передача β -алкильного заместителя на переходный металл



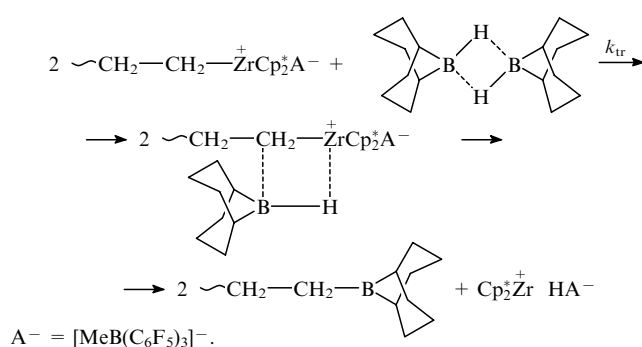
Реакциями передачи легко управлять, изменяя строение металлоценов (электронный и стерический факторы) и усло-

зовали для синтеза блок-сополимера ПП-*b*-ПММА ($M_n = 2.5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$). «Живой» механизм формирования блоков ПММА подтвердил линейный рост их молекулярной массы со временем.

Рассмотрим два недавно разработанных⁸ варианта создания *in situ* активных концевых групп полиолефинов в процессе металлоценового синтеза. Их общая основа — реакции передачи цепи на специальные агенты передачи (СТА), которые не влияют на скорость роста цепи. В одном варианте в качестве СТА используют 9-ББН, а в другом — *n*-метилстирол.

Модификация *in situ* концов полиолефинов с помощью 9-ББН оказалась непростой задачей. Известно, что атом водорода группы 9-ББН может легко обмениваться с алкильными группами металлалкилов и одновременно реагировать с ненасыщенными α -олефинами. Следовательно, при полимеризации олефинов на металлоценовых катализаторах могли протекать не только передача цепей на 9-ББН, но и побочные реакции обмена (между борановыми и алюминийалкильными группами МАО) и гидроборирования мономеров. Авторам исследований^{8,305} удалось решить эти проблемы и избежать побочных реакций. Было показано, что в неполярных растворителях (гексане, толуоле), в которых обычно проводят металлоценовую полимеризацию, молекулы 9-ББН образуют стойкие димеры и не реагируют с олефинами. Вместо МАО использовали перфторборатный соинициатор, который не реагирует с большинством алкилборановых соединений. На этой основе был разработан достаточно эффективный полимеризационный процесс (схема 27), который позволил получать полиолефины с одной группой 9-ББН на конце.

Схема 27



При полимеризации этилена в присутствии 9-ББН на катализаторах³³⁴ $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ и $[\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ получен полимер с узким ММР и установлена линейная зависимость P_n полиэтилена от соотношения концентраций мономера и 9-ББН

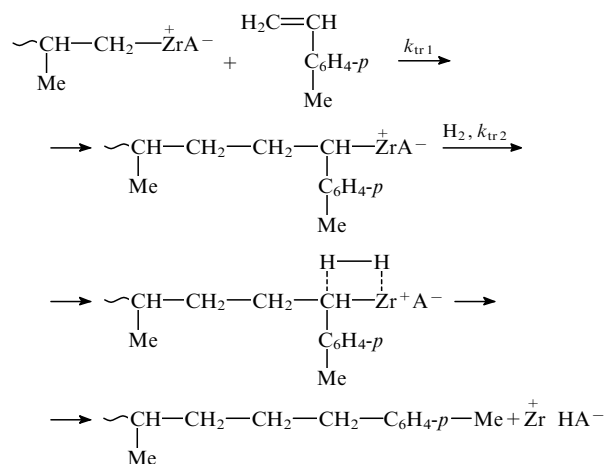
$$P_n = \frac{k_p[\text{M}]}{k_{tr}[\text{СТА}]}$$

По тангенсу угла наклона полученной прямой найдено отношение $k_p/k_{tr} = 75$. Наличие борановой группы на концах ПЭ подтверждено методом ЯМР. Авторы работы³³⁵ использовали 9-ББН в качестве СТА при синтезе синдиотактического ПС на катализаторе $[\text{Cp}_2^*\text{TiMe}_2]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. При повышении концентрации 9-ББН наблюдалось снижение молекулярной массы ПС. Присутствие 9-ББН практически не влияло на стереотактичность ПС, однако активность катализатора снижалась, что было объяснено конкурентной координацией Ст и 9-ББН с катализатором.

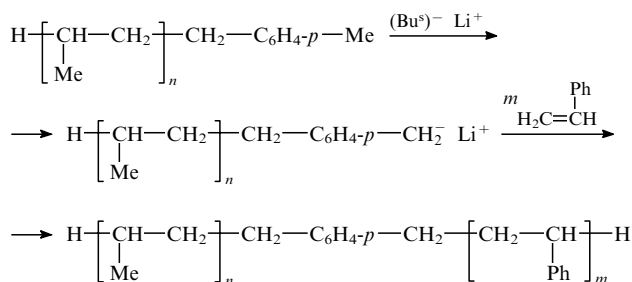
В качестве макроинициаторов управляемой радикальной полимеризации ММА и бензилметакрилата использовали ПЭ и ПС с борановыми группами.^{334–336} «Активирование» макроинициаторов проводили с использованием известной

реакции окисления алкил-9-ББН (см. схему 23). В работе³³⁴ изучали кинетику полимеризации ММА ($T = 25^\circ\text{C}$) под действием окисленных цепей ПЭ с $M_n = 1.94 \cdot 10^4$ и $4.27 \cdot 10^4$ ($M_w/M_n = 2.1$ и 2.2). Линейный рост молекулярной массы ПММА со временем подтвердил «псевдоживой» механизм радикальной полимеризации. Полученные сополимеры ПЭ-*b*-ПММА имели $M_n = 9.03 \cdot 10^4$ и $9.76 \cdot 10^4$ и практически неизменное ММР ($M_w/M_n = 2.0$ и 2.9). Те же закономерности наблюдали и в работе³³⁵ при изучении полимеризации ММА и БМА под действием окисленного ПС ($M_n = 1.5 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 2.2$). Молекулярная масса блоков ПММА и ПБМА линейно возрастала со временем, что указывало на правильность предложенного механизма полимеризации. Значения M_n сополимеров ПС-*b*-ПММА и ПС-*b*-ПБМА через 24 ч составили $2.9 \cdot 10^4$ и $3.33 \cdot 10^4$.

Другим удачным агентом передачи цепи является *n*-метилстирол.⁸ При его введении с молекулярным водородом в процесс металлоценовой полимеризации олефинов прекращался рост цепей и происходило образование концевых *n*-метилфенильных групп. Чтобы сделать механизм действенным и исключить сополимеризацию олефинов с МС, было предложено использовать стерически затрудненный металлоценовый катализатор со связанными через мостик лигандами. Так, проблему передачи цепей на МС при полимеризации пропилена в толуоле ($T = 30^\circ\text{C}$) удачно решили,³³⁷ используя катализатор $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Ph(Ind)}]_2\text{ZrCl}_2$ + МАО. Из-за стерических затруднений в активном центре к ПП присоединялось по одной молекуле *n*-МС, после чего полимеризация любого мономера прекращалась. Для разрушения связей Zr—C и восстановления связей Zr—H , которые продолжали полимеризационный цикл, добавляли водород.



Наличие концевых *n*-метилфенильных групп было подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также фактом участия ПП в «живой» анионной полимеризации стирола.³³⁷ «Активацию» *n*-метилфенильных групп проводили с помощью реакции металлизации.



Модифицированный ПП суспендировали в циклогексане с избытком Bu^sLi при комнатной температуре в течение 5 ч. Продукт отфильтровывали и использовали в полимеризации стирола. Увеличение молекулярной массы ПС со временем подтвердило «живой» механизм полимеризации. Получены два образца сополимера ПП-б-ПС — с $M_n = 5.4 \cdot 10^4$ и $1.175 \cdot 10^5$ ($M_w/M_n = 2.34$ и 2.25); для сравнения — у исходного модифицированного ПП $M_n = 2.59 \cdot 10^4$ и $M_w/M_n = 2.3$.

Последние два варианта функционализации полиолефинов и создания макроинициаторов наиболее совершенны. Они обеспечивают удобный переход от металлоценовой полимеризации первого блока к управляемой радикальной или ионной полимеризации второго блока. Таким образом, открывается возможность соединения с полиолефинами блоков иной химической природы и создания сополимеров с заданной молекулярной структурой.

в. Макроинициаторы на основе других полимеров

Значительный интерес как компонент блок-сополимеров вызывает полидиметилсилоксан (ПДМС) с гибкими гидрофобными цепями, который выпускается в промышленном масштабе. Поэтому его достаточно широко используют в качестве макроинициатора полимеризации различных мономеров либо в исходной форме (с концевыми силанольными группами), либо после модификации концевых групп. Напомним, что в промышленности ПДМС получают преимущественно анионной полимеризацией циклических диметилсилоксанов, которая частично сопровождается реакцией поликонденсации.²² А наиболее типичный процесс модификации SiOH-групп в ПДМС — реакция этерификации. В работах^{338–340} ПДМС с одной или двумя силилкетенацетальными группами использовали как макроинициаторы полимеризации по механизму ГТР защищенных *трет*-бутильными или диметилсилильными группами (мет)акриловых кислот. Эффективность инициирования была невысокой, поэтому ди- и триблок-сополимеры содержали примесь исходного ПДМС.³³⁸ Путем гидролиза защищенных блоков получали амфифильные сополимеры типа А-б-В и В-б-А-б-В с участием ПДМС и ПАК (или ПМАК). Сополимеры проявляли свойства ПАВ и стабилизировали полимеризационные дисперсии даже в суперкритическом диоксиде углерода.^{339, 340} Появились сообщения (см.^{341, 342}) и об использовании ПДМС в качестве макроинициатора «псевдоживой» радикальной полимеризации. Для этого сначала были получены галогенпроизводные ПДМС, а затем проведена «псевдоживая» полимеризация по механизму ATRP.

В последние годы разработан еще один метод создания макроинициаторов радикальной полимеризации — ультразвуковая деструкция полимерных цепей в присутствии мономеров. Особое значение он имеет при создании блок-сополимеров на основе природных полимеров, например полисахарида хитозана — поли[$\beta(1-4)$ -2-амино-2-дезоксид-глюкозы].³⁴³ Хитозан — катионный полиэлектролит, характеризующийся высокой реакционной и сорбционной способностью, а также стойкостью к радиации. При ультразвуковой деструкции хитозана ($M_v = 1.44 \cdot 10^5$, частота 22 кГц, сила тока 40 мА, $T = 0^\circ\text{C}$) в растворе уксусной кислоты и в присутствии ВПД, АА, акрилонитрила и соли ДМАЭМА образуются блок-сополимеры практически без примесей гомополимеров.³⁴³ Лишь при использовании АА в конечном продукте найдено ~ 2 мас.% ПАА. Понятно, что продукты синтеза должны быть полидисперсными и по молекулярной массе, и по составу. Действительно, ультразвуковая деструкция полимеров происходит за определенное время, по истечении которого достигается предельное значение молекулярной массы.³⁴⁴ Для хитозана через 15–20 мин

оно составляет $2 \cdot 10^3$ (см.³⁴³). В результате в первые минуты длина макрорадикалов, инициирующих полимеризацию мономеров, больше, чем, например, через 20 мин, этим и обусловлена полидисперсность продукта.

2. Проведение «живой» катионной и «живой» анионной полимеризации

Использование при синтезе нескольких механизмов «живой» ионной и/или «псевдоживой» радикальной полимеризации открывает новые возможности для дизайна блок-сополимеров, однако этот путь требует значительных экспериментальных усилий. Главная проблема — количественное превращение активных центров одного типа в центры полимеризации иного типа. Первые работы по превращению «живых» карбокатионов в «живые» карбанионы относятся к началу 1990-х годов.^{345–353} Их целью было получение блок-сополимеров с участием неполярного, эластомерного, стойкого к внешним факторам ПИБ и «жестких» полярных блоков из поли(мет)акрилатов, поли(мет)акриловых кислот, полиакриламида, полиэфинов. Было предложено несколько способов модификации макрокатионов ПИБ.

Авторы работ^{348, 349} в качестве инициатора катионной полимеризации ИБ использовали бифункциональный кумиловый эфир — 1,3-бис(1-метоксиизопропил)-5-(*трет*-бутил)-бензол вместе с диметилацетамидом и TiCl_4 . Поэтому в конце процесса при нагревании получали сразу дихлорпроизводное ПИБ (схема 28).²² Полимеризацию проводили в смеси метилхлорид–*n*-гексан (40 : 60 об. %). Продукт синтеза С1–ПИБ–С1 имел ожидаемую молекулярную массу и узкое ММР ($M_n = 6.1 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 1.15$). На второй стадии его использовали в алкилировании толуола по реакции Фриделя–Крафтса и получали ($F_n = 1$) дитолилное производное ПИБ.

На третьей стадии MePh –ПИБ– PhMe превращали в «живой» полидианион по реакции сначала с *втор*-бутиллитием (в *n*-гексане) в присутствии N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА), а затем — с 1,1-дифенилэтиленом в ТГФ. Далее вводили мономер (ММА), снижали температуру и получали сополимеры ПММА-б-ПИБ-б-ПММА (см. схему 28) с $M_{n\text{ПММА}} = 7 \cdot 10^3$ – $1.65 \cdot 10^4$ и узким ММР ($M_w/M_n = 1.23$ – 1.30), которые практически не содержали гомополимеров.³⁴⁹ Блоки ПММА имели высокую стереорегулярность: содержание синдиотактических звеньев составляло $\sim 75\%$.

Более простой путь количественного перевода макрокатионов ПИБ в макроанионы предложен в работах^{9, 354–356}. На первом этапе инициировали катионную полимеризацию ИБ в смеси MeCl с *n*-гексаном, используя TiCl_4 вместе с 2,4,4-триметил-2-хлорпентаном (схема 29). «Живые» цепи ПИБ «покрывали» дифенилэтиленом, «обрывали» метанолом и получали дифенилметоксильные концевые фрагменты. На втором этапе их количественно превращали в карбанионы по реакции метоксигрупп с щелочными металлами. Далее, вводя полярный мономер (ТБМА) и снижая температуру, проводили «живую» анионную полимеризацию. В результате получали ПИБ-б-ПТБМА с регулируемой молекулярной массой и узким ММР, а после гидролиза — блок-поликислоту ПИБ-б-ПМАК (см. схему 29).

Предложен еще один путь превращения макрокатионов ПИБ в макроанионы для получения ПИБ-б-ПТБМА (схема 30).⁹ Его отличие от рассмотренного выше — «покрытие» макрокатионов в конце полимеризации ИБ тиофеном и получение литийтиофенового производного ПИБ ($F_n = 1$), инициирующего анионную полимеризацию полярных мономеров, таких как ТБМА.

Схема 28

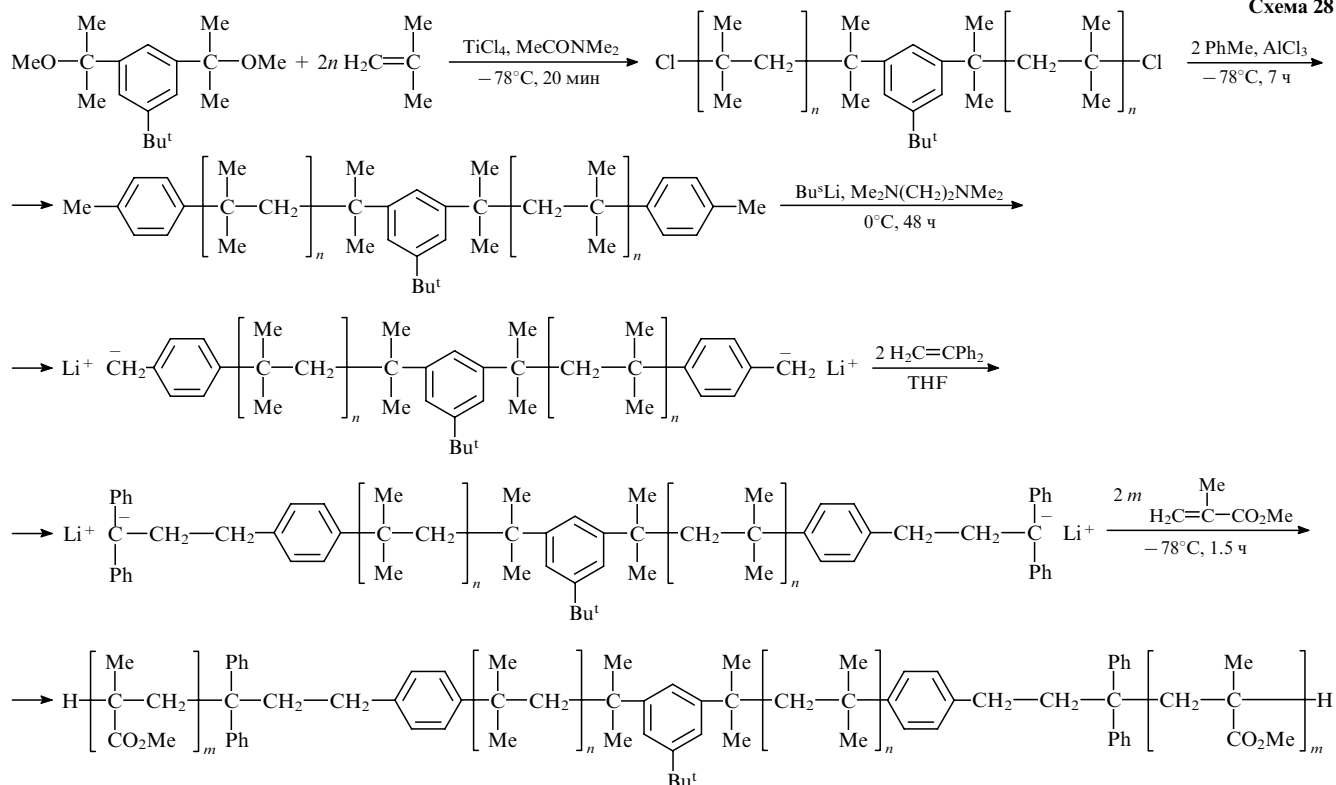


Схема 29

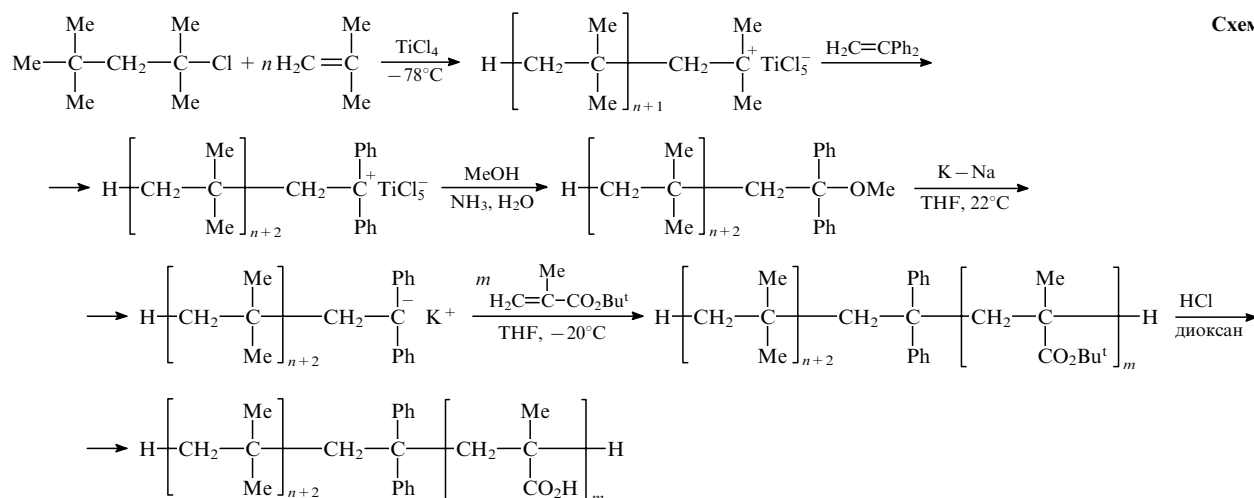
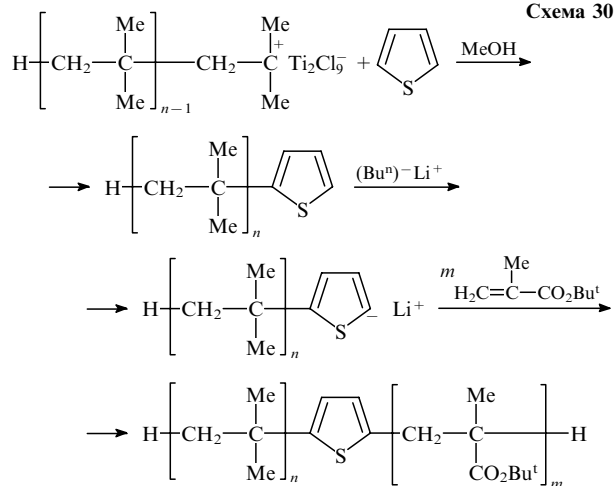


Схема 30



3. Сочетание «живой» анионной и «псевдоживой» радикальной полимеризации

После открытия нескольких видов «псевдоживой» радикальной полимеризации их стали активно использовать в мультимодальной полимеризации. Наиболее перспективным для получения блок-сополимеров регулируемой молекулярной структуры и низкой полидисперсности оказалось сочетание управляемой радикальной и «живой» ионной полимеризации.¹⁸¹ Но известны и попытки проведения «псевдоживой» полимеризации (SFRP) после свободнорадикального процесса, например для получения сополимеров ПС-б-ПБА, ПС-б-ПММА и ПС-б-ПИ с достаточно широким ММР.³⁵⁷

Характерной чертой мультимодального процесса с использованием «псевдоживой» (радикальный механизм) и «живой» (ионный механизм) полимеризации является проведение сначала ионной полимеризации. Причина заключается не только в более высоких температурах реализации управляемых радикальных процессов, но и в более легкой

трансформации ионных активных центров в группы, необходимые для иницирования и управления «псевдоживой» радикальной полимеризацией. Эти группы разные для различных видов полимеризации: для SFRP — нитрокислые радикалы, для ATRP — подвижные атомы галогенов, для RAFT — дитиозфирные группы, а для MADIX — дитиокарбонатные (или тритиокарбонатные и тритиокарбаматные) группы.

Имеются убедительные доказательства получения линейных блок-сополимеров прогнозируемой структуры и узкого ММР при проведении «живой» анионной полимеризации в сочетании с SFRP или ATRP. Авторами работ^{358,359} синтезирован ПБ-б-ПС с использованием анионной полимеризации совместно с SFRP. Первый этап (схема 31) включал «живую» анионную полимеризацию бутадиена в циклогексане. Обрыв макроанионов ПБ для изменения механизма полимеризации проводили эпоксифункционализированным алкоксиамином — 2,2,6,6-тетраметил-1-(2-глицидилокси-1-фенилэтоксипиперидином).³⁵⁸ Блок ПБ с нитрокислой группой имел $M_n = 3.84 \cdot 10^3$ (это значение согласуется с рассчитанным) и узкое ММР ($M_w/M_n = 1.02$). Методом ЯМР ^1H установлена высокая степень функционализации ПБ ($F_n > 0.95$). На втором этапе ПБ с нитрокислой группой был макроинициатором «псевдоживой» полимеризации стирола по механизму SFRP в блоке (см. схему 31) с эффективностью иницирования $f_i = 1$. Конверсия стирола через 20 ч составила 65%. Сополимер ПБ-б-ПС имел $M_n = 1.74 \cdot 10^4$, соответствующую рассчитанной ($M_n = 1.5 \cdot 10^4$), а также низкую полидисперсность ($M_w/M_n = 1.22$).

Использованию «живой» анионной полимеризации совместно с ATRP посвящено значительное число публикаций. Рассмотрим характерные примеры. Мультимодальный процесс, состоящий из анионной полимеризации и ATRP, успешно реализован³⁶⁰ при синтезе сополимеров ПИ-б-ПС с неполярными блоками. Кроме этапов полимеризации отдельных блоков и трансформации активных центров синтез включал стадию создания между блоками флуоресцентных фенантрильных или антрильных групп (схема 32) для исследования структуры и свойств сополимеров. После полимеризации изопрена в циклогексане к «живому» ПИ добавляли последовательно 1-(9-фенантрил)- или 1-(2-антрил)-1-фенилэтилен и α, α' -дибром-*n*-ксилол. Продукт выделяли и исполь-

зовали в «псевдоживой» радикальной полимеризации стирола под действием системы $\text{CuBr}-2,2'$ -бипиридил (см. схему 32). Сополимеры ПИ-б-ПС по результатам исследований методами гель-проникающей хроматографии и ЯМР имели близкую к рассчитанной $M_n = (5-45) \cdot 10^3$ и низкую полидисперсность ($M_w/M_n = 1.1-1.2$).

«Живую» анионную полимеризацию совместно с ATRP использовали³⁶¹ для получения ПС-б-П2ВП с неполярными и полярными (полиосновными) блоками. Инициатором анионной полимеризации Ст (первая стадия) был Bu^sLi , растворителем — бензол. Далее проводили ряд превращений, чтобы иметь на концах ПС подвижные атомы хлора (схема 33). Продукт выделяли, растворяли в толуоле, вводили катализатор ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}-2,2'$ -бипиридил), затем второй мономер (2ВП) и нагревали до 120°C . Молекулярная масса ПС-б-ПВП, по данным методов гель-проникающей хроматографии и ЯМР, мало отличалась от рассчитанной; узким было и ММР ($M_w/M_n = 1.05-1.14$).

Комбинацию анионной с раскрытием цикла полимеризации с ATRP использовали в синтезе диблок-сополимеров с полярными неионогенными и поликислотными блоками. Так, в работе³⁶² путем анионной с раскрытием цикла полимеризации ϵ -капролактона (аналогичной процессу, представленному на схеме 3), а затем ATRP-полимеризации ТБА получали предшественник — сополимер ПКЛ-б-ПТБА, который затем гидролизом ПТБА-блоков (см. процесс, представленный на схеме 6) переводили в сополимер ПКЛ-б-ПАК. Еще один пример: в работе³⁶³ сополимеры ПЭО-б-ПТБА синтезировали методом анионной с раскрытием цикла полимеризации ЭО с дальнейшей модификацией ОН-групп ПЭГ α -галоефирами и полимеризацией ТБА по механизму ATRP. Полученные сополимеры превращали затем в ПЭО-б-ПАК.

Поскольку сами по себе процессы «живой» ионной и «псевдоживой» радикальной полимеризации позволяют создавать широкий круг двух- и трехкомпонентных блок-сополимеров, то их объединение открывает дополнительные возможности для дизайна блок-сополимеров. Показательна в этом плане работа³⁶⁴, посвященная синтезу терполимеров ПДМС-б-ПС-б-ПДМОМСПА поли[3-(диметоксиметилсил)пропилакрилата]. Удачно подобранный мультимодальный процесс включал: анионную с раскрытием цикла полимеризацию циклического диметилсилоксана, стадию

Схема 31

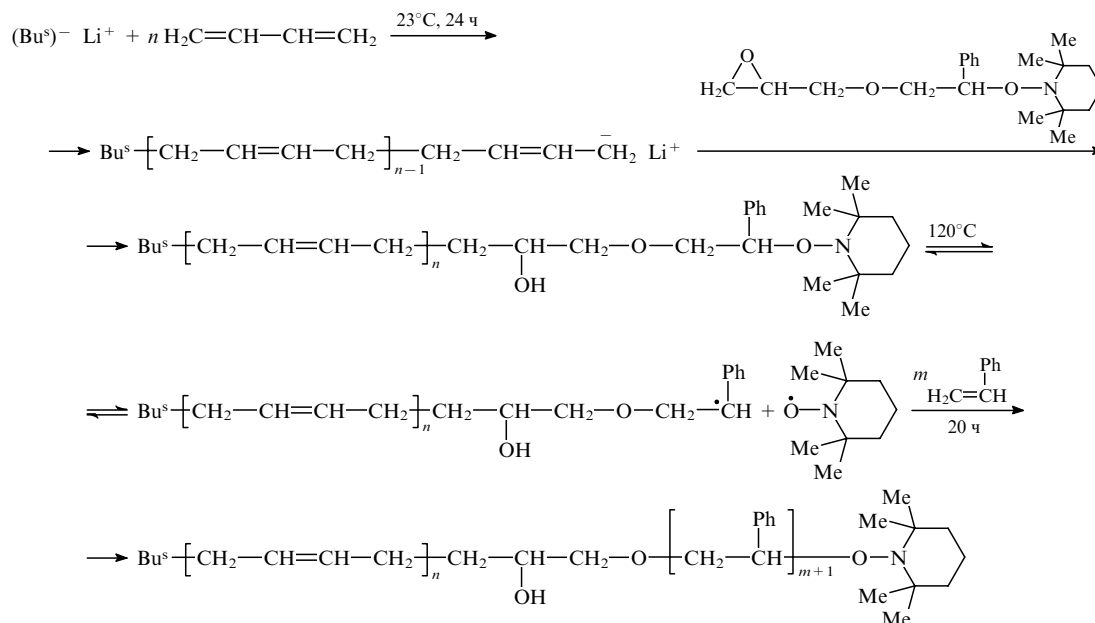


Схема 32

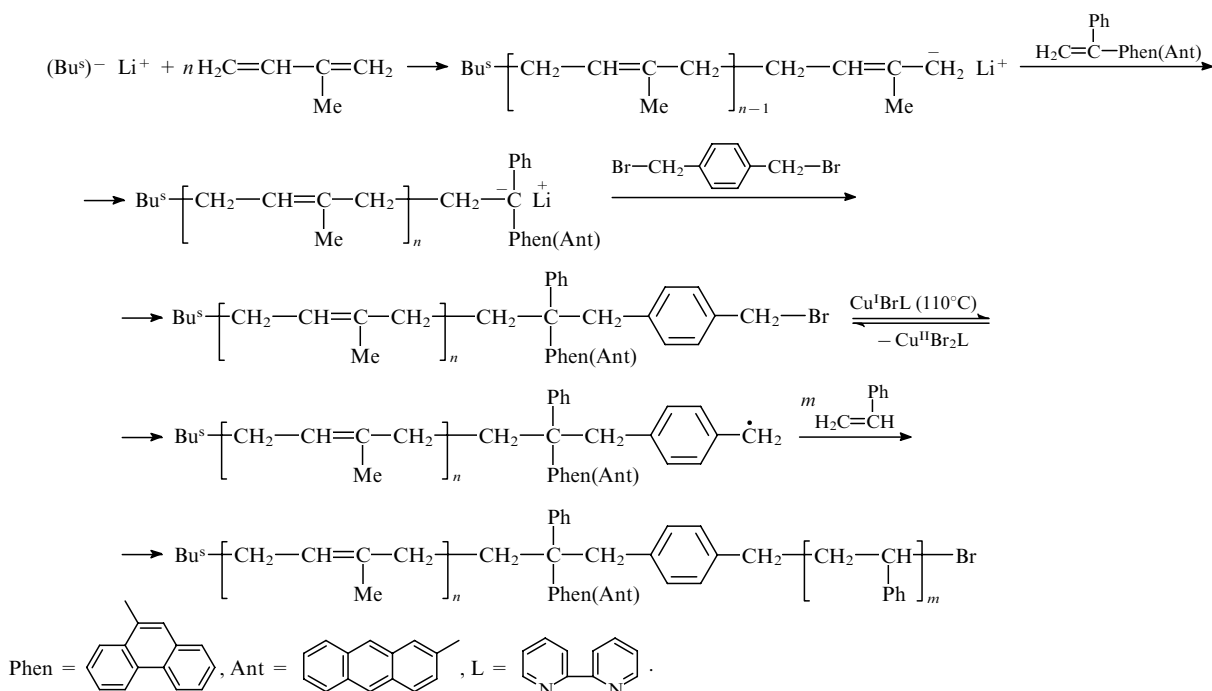


Схема 33

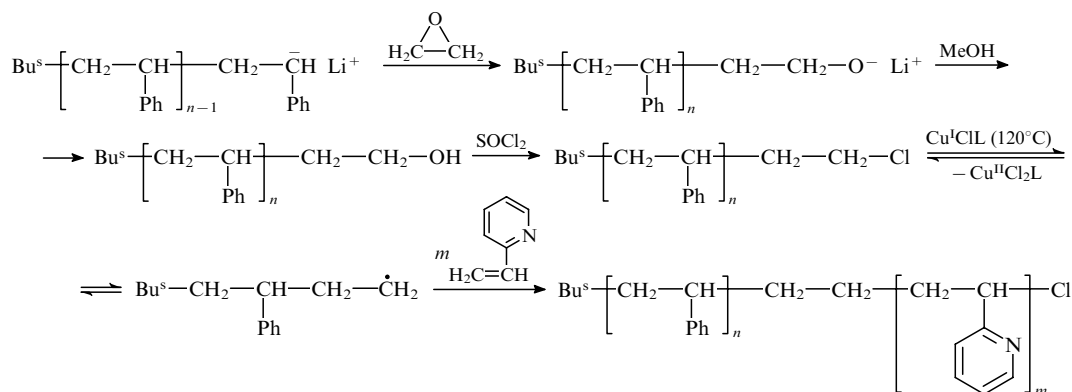
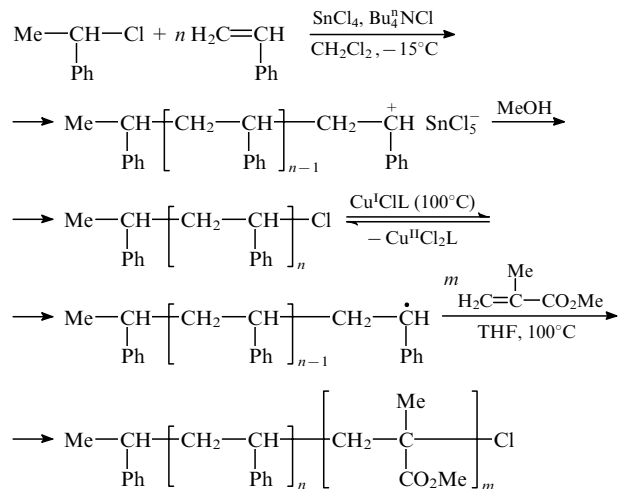


Схема 34



превращения SiOH-групп ПДМС в 2-бромизобутилсилильные группы и две последовательные стадии полимеризации стирола и 3-диметоксиметилсилилпропилакрлата по механизму ATRP. Полученный терполимер имел высокое сродство к поверхности кремниевой пластинки, на которой образовывал щеткообразный слой.

4. Использование «живого» катионного и «псевдоживого» механизмов

Впервые управляемый синтез блок-сополимеров с помощью «живой» катионной и «псевдоживой» радикальной (ATRP) полимеризации осуществили в 1997 г.³⁶⁵ До этого «живой» катионный процесс при синтезе поливиниловых эфиров комбинировали со свободнорадикальной полимеризацией метакрилонитрила³⁶⁶ и бензилметакрилата.³⁶⁷ При этом вторая стадия не контролировалась, поэтому конечный продукт был полидисперсным и содержал гомополимеры. Авторами работы³⁶⁵ получены сополимеры ПС-*b*-ПС, ПС-*b*-ПМА и ПС-*b*-ПММА (с двумя неполярными, а также неполярным и полярным блоками) с управляемой структурой и узким ММР. Этап «живой» катионной полимеризации Ст проводили с иницирующей системой SnCl_4 –1-фенилэтилхлорид в присутствии нуклеофила Bu_4^+NCl (схема 34).

Хлорпроизводное ПС, выделенное при переосаждении в метанол ($M_n = 2.1 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1.17$), служило далее макроинициатором полимеризации стирола, МА и ММА по механизму ATRP в толуоле под действием каталитической системы $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$ –4,4'-ди(нон-5-ил)-2,2'-бипиридил. Значе-

ния молекулярных масс сополимеров ПС-б-ПС, ПС-б-ПМА и ПС-б-ПММА ($M_n = 5.08 \cdot 10^3$, $6.33 \cdot 10^3$ и $1.109 \cdot 10^4$ соответственно) согласовывались с рассчитанными (при условии $f_i = 1$). Это означает, что хлорпроизводное ПС без дополнительной модификации — высокоэффективный макроинициатор процесса ATRP стирола и (мет)акрилатов. Полидисперсность сополимеров также была низкой: $M_w/M_n = 1.10$, 1.20 и 1.57 соответственно.

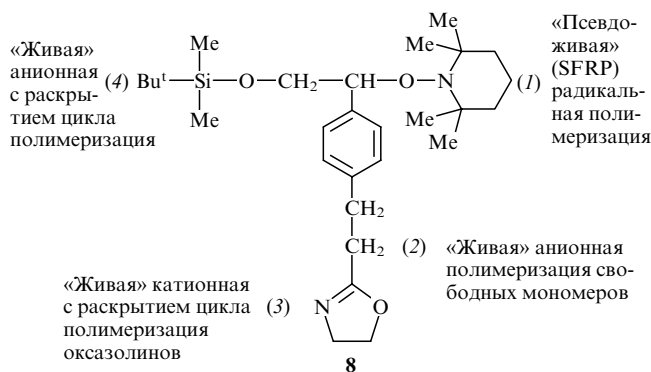
Важное достижение работы³⁶⁵ — демонстрация возможности реализации обоих процессов (например, при синтезе ПС-б-ПМА) в одном реакторе. Для этого хлорпроизводное ПС дезактивировали за счет введения метилакрилата при -15°C . Далее температуру повышали и отгоняли растворитель, кислоту Льюиса и эфир. Затем добавляли раствор каталитической системы в толуоле и мономер, повышали температуру до 100°C и проводили полимеризацию метилакрилата по механизму ATRP. В одnoreакторном мульти-модальном процессе получался сополимер ПС-б-ПМА с практически теми же параметрами ($M_n = 6.3 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1.21$), как и в случае выделения промежуточного продукта.

Аналогичный синтез сополимеров ПС-б-ПИБ-б-ПС и ПАОС-б-ПИБ-б-ПАОС (поли(*n*-ацетоксистирол)) с тремя неполярными, а также с одним неполярным и двумя полярными блоками проведен авторами исследования³⁶⁸. В этом случае растущий в оба конца «живой» ПИБ «покрывали» стиролом и получали дихлорпроизводное ПИБ, которое эффективно инициировало процесс ATRP различных мономеров (стирола и АОС). Указанную комбинацию полимеризационных процессов использовали также для синтеза блок-сополимеров с участием ПИБ и ПМАК.³⁶⁹ С использованием «живой» катионной полимеризации получали моно- и дихлорпроизводные ПИБ, а после полимеризации защищенных мономеров МАК по механизму ATRP и кислотного гидролиза — ди- и триблок-сополимеры ПИБ-б-ПМАК и ПМАК-б-ПИБ-б-ПМАК. Катализатором ATRP-процесса была система $\text{Cu}^+\text{Cl}(\text{Cu}^+\text{Br}) - N,N,N',N',N''$ -пентаметилдиэтилен-триамин. Значения молекулярной массы блоков изменялись в следующих пределах: $M_{n\text{ПИБ}} = 2.8 \cdot 10^3 - 5.6 \cdot 10^4$ и $M_{n\text{ПМАК}} = 4.3 \cdot 10^2 - 1.72 \cdot 10^3$. Таким образом достигли главной цели — создания модельных блок-сополимеров с изменяемой длиной эластомерных и «жестких» ионных блоков. Механические и реологические свойства блок-сополимеров определяла агрегация макроклабков за счет водородных и ионных связей.³⁷⁰

5. Применение бифункциональных инициаторов

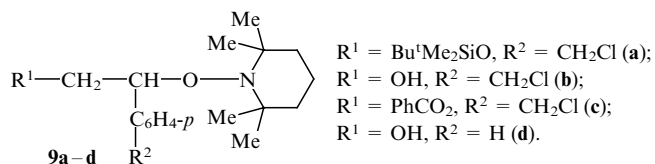
Разработка многофункциональных инициаторов селективного действия — новый перспективный подход к реализации мультимодальных полимеризационных процессов, в том числе в одном реакторе. В литературе имеются лишь отдельные работы, посвященные этому направлению, однако и в них отмечены широкие возможности формирования блок-сополимеров таким путем. Главное преимущество рассматриваемого подхода (в отличие от простого объединения различных полимеризационных механизмов) — возможность осуществления последовательных и одновременных мультимодальных процессов без дополнительных стадий функционализации концов цепи. Первыми это направление сформулировали и начали развивать авторы работ^{371–374}. Вначале ставилась глобальная задача: создать универсальный инициатор, способный инициировать основные виды управляемых полимеризационных процессов.³⁷¹ Предполагалось, что соответствующие функциональные группы инициатора будут действовать независимо друг от друга. Авторам в значительной мере удалось решить поставленную задачу — они получили инициатор широкого спектра

действия: 1-[(*tert*-бутил)диметилсилокси]-2-[4-[2-(4,5-дигидрооксазол-2-ил)этил]фенил]-2-(2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинокси)этан (**8**).



При создании этого соединения учитывалось следующее: 1) алкильные аддукты нитроксидов (**1**) способны инициировать SFRP-процесс; 2) C—H-связи (**2**) в α -положении к оксазолиновой группе могут образовывать карбанионы и инициировать «живую» анионную полимеризацию;³⁷⁵ 3) оксазолиновый цикл (**3**) может быть мономером в катионной с раскрытием цикла полимеризации;³⁷⁶ 4) нейтральные оксазолины стойки по отношению к свободным радикалам и ионным реакциям; 5) оксазолины защищают карбоксильные группы, и эту защиту можно легко снять;³⁷⁷ 6) алкилсилоксигруппа (**4**) инициирует анионную с раскрытием цикла полимеризацию гетероциклов;³⁷⁸ 7) снимая оксазолиновую защиту с CO_2H -группы (**3**), а *tert*-бутилдиметилсилильную с OH-группы (**4**), можно превратить центры полимеризации в центры поликонденсации.³⁷⁹ Таким образом, инициатор **8** включает четыре центра полимеризации и позволяет получать линейные, привитые и звездообразные блок-сополимеры. Поскольку в работе³⁷¹ с его помощью формировали только привитой сополимер (поли(2-оксазолин)-*g*-ПС), анализ этого синтеза выходит за рамки настоящего обзора.

В дальнейшем были предложены^{372–374} мультифункциональные инициаторы **9a–d** и трибромэтанол (**10**). С использованием некоторых из них удалось разработать не просто одnoreакторный, а одновременный мультимодальный синтез линейных блок-сополимеров. Обсудим эти результаты. Бифункциональный инициатор 1-гидрокси-2-фенил-2-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)этан с нитроксильной и OH-группами (**9a**) использовали³⁷⁴ для синтеза сополимеров A-b-B и B-b-A из поли(ϵ -капролактона) и ПС.



Была изучена роль порядка проведения мультимодального процесса (сначала анионной полимеризации ϵ -капролактона (КЛ) и далее «псевдоживой» полимеризации стирола по механизму SFRP, или наоборот), а также относительная активность в полимеризации стирола нитроксидов, присоединенных к инициатору и к концу цепи ПКЛ. Анионная с раскрытием цикла полимеризация КЛ под действием OH-групп инициатора и каталитической добавки $\text{Al}(\text{OPr})_3$ легко проходила в толуоле при 25°C . Однако нитроксильная группа инициатора вызвала полимеризацию стирола (в массе) по механизму SFRP только при высокой температуре ($T = 125^\circ\text{C}$). Из-за существенных различий условий полимеризации было легко проводить мультимодальный

Схема 35

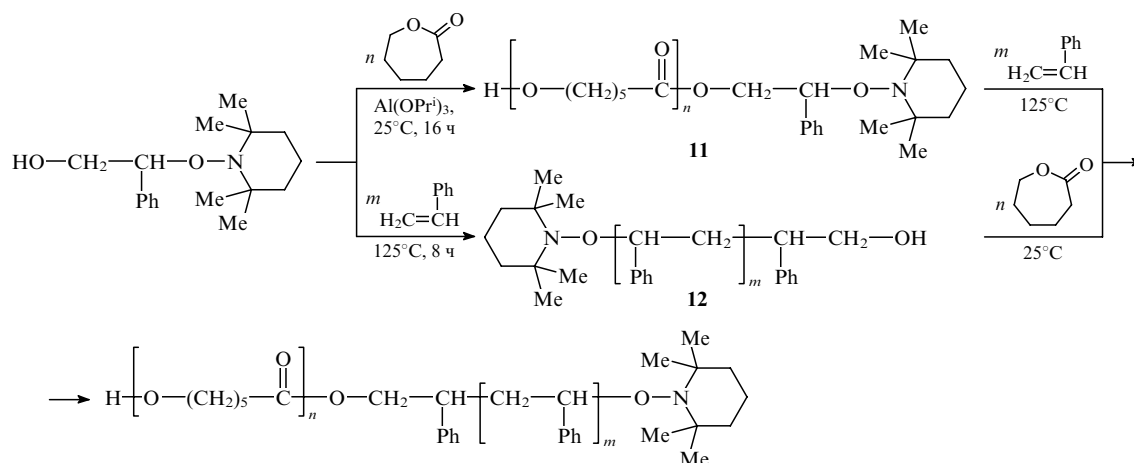
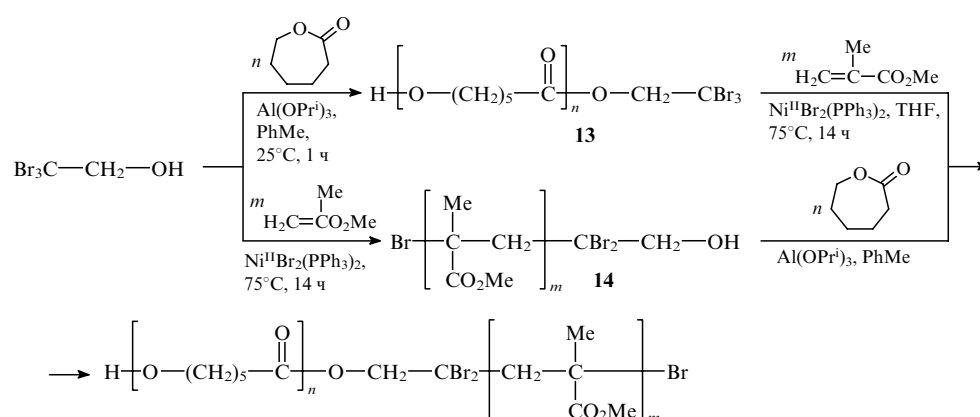


Схема 36



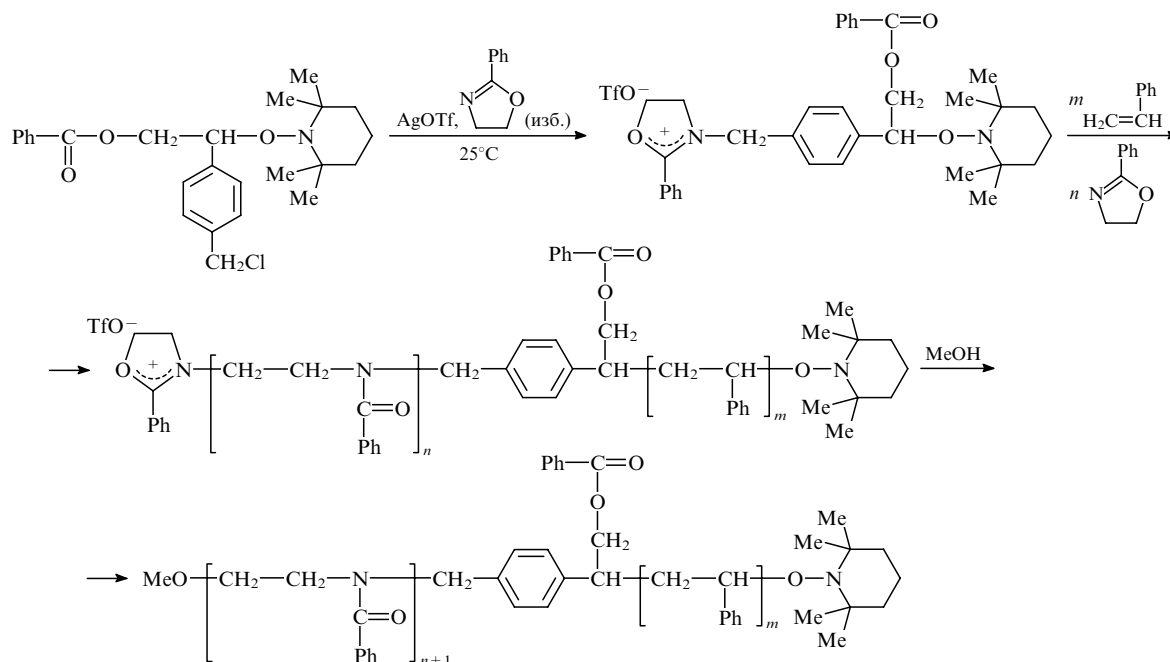
процесс различными путями (схема 35) с выделением промежуточных продуктов (**11** или **12**). При этом дополнительные стадии модификации концов не были нужны. Результаты исследований методами гель-проникающей хроматографии и ЯМР ^1H показали, что ММ блоков ПКЛ и ПС независимо от порядка их синтеза полностью контролировалась, т.е. линейно росла с конверсией мономеров; ММР отдельных блоков и всего сополимера также оставалось узким ($M_w/M_n = 1.07\text{--}1.4$). Была обнаружена большая активность нитроксидов на цепях ПКЛ, чем в составе инициатора, что выражалось в ускорении полимеризации стирола в присутствии макроинициатора **11** по сравнению с гомополимеризацией стирола под действием исходного инициатора. К тому же молекулярная масса ПС в блок-сополимере контролировалась до высоких значений ($M_n = 1.5 \cdot 10^5$). Авторы не смогли детально пояснить этот эффект, однако предположение о возможном влиянии одного лишь изменения полярности среды в присутствии ПКЛ исключили: они провели полимеризацию стирола по механизму SFRP вместе с ковалентно не связанным ПКЛ различной молекулярной массы и не выявили повышения скорости полимеризации.

В работе³⁷⁴ проверяли активность более простого, коммерчески доступного и дешевого бифункционального инициатора **10** в другом мультимодальном процессе, включающем «живую» анионную полимеризацию и ATRP. Сначала была доказана высокая эффективность действия инициатора в процессах: 1) анионной с раскрытием цикла полимеризации ϵ -капролактона (в толуоле с добавкой каталитических примесей $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$); 2) полимеризации стирола (катализатор — $\text{Cu}^+\text{Cl}-2,2'$ -бипиридил, растворитель — толуол) по механизму ATRP; 3) полимеризации MMA в ТГФ в присутствии комплексов $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ или $\text{RhBr}(\text{PPh}_3)_3$ по механизму ATRP. Затем проведены мультимодальные синтезы сополи-

меров А-В-В и В-В-А на основе ПС (или ПММА) и ПКЛ с изменением порядка использования полимеризационных механизмов и выделением промежуточных продуктов (пример на схеме 36). По результатам исследования методом ЯМР ^1H , эффективность действия макроинициаторов **13** и **14**, а также ПС с концевой гидроксильной группой при полимеризации второго блока была высокой ($f_i = 1$). Это исключило необходимость дополнительных стадий функционализации концов. Значения молекулярной массы блоков ПС, ПММА и ПКЛ в сополимерах соответствовали рассчитанным. Полидисперсность отдельных блоков и всего сополимера также была небольшой. Так, для ПС-В-ПКЛ с $M_{n\text{ПС}} = 2.25 \cdot 10^3$ и $M_{n\text{ПС-В-ПКЛ}} = 4.45 \cdot 10^4$, отношение $M_w/M_n = 1.21$ и 1.17 . С учетом того что после полимеризации второго блока по механизму ATRP на конце диблок-сополимера оставались атомы хлора, способные инициировать процесс ATRP третьего блока, авторы статьи³⁷⁴ осуществили синтез сополимера ПКЛ-В-ПБА-В-ПММА заданного молекулярного строения.

Возможность проведения одновременного мультимодального синтеза диблок-сополимеров с использованием бифункциональных инициаторов впервые показана в работе³⁷³. Используя в качестве инициатора 1-бензоил-2-[4-(хлорметил)фенил]-2-(2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинокси)этан (**9c**), авторы провели «псевдоживую» полимеризацию стирола по механизму SFRP одновременно с «живой» катионной полимеризацией 2-фенил-2-оксазолина (ФО) (схема 37). Этот уникальный синтез осуществляли в блоке таким образом. В реактор вводили сухой инициатор и сухой трифлат серебра (трифторметансульфонат серебра, AgOTf), создавали инертную атмосферу, прибавляли избыток ФО при 25°C и получали катионное производное инициатора в избытке мономера. Далее вводили стирол и повышали тем-

Схема 37



пературу до 125°C. Полимеризацию проводили в течение 44 ч. Твердый блок-сополимер охлаждали, растворяли в CH_2Cl_2 и добавляли метанол для перевода заряженной фенилоксазолиновой группы ПФО-б-ПС в метилэфирную. Осадок AgCl отфильтровывали. Для полученных диблок-сополимеров ПФО-б-ПС значение $P_{\text{нПФО}}$ изменялось от 29 до 198. Сополимеры практически не содержали гомополимеров (данные гель-проникающей хроматографии и спектроскопии ЯМР ^1H), их ММР было узким ($M_w/M_n = 1.27 - 1.40$). Путем гидролиза оксазолиновых звеньев были получены сополимеры ПЭИ-б-ПС с линейным полиэтиленимином (ПЭИ).

В работе³⁷³ поставлены вопросы, на которые пока нет ответа. В частности, в ней подтверждено образование блок-сополимеров, однако нет доказательств, что процессы «живой» катионной и «псевдоживой» полимеризации по механизму SFRP в течение 44 ч протекают одновременно. Однозначный ответ могли бы дать исследования кинетики и механизмов описанного и других мультимодальных процессов. А пока подчеркнем, что данная работа открывает новую страницу в области синтеза полимеров, который включает параллельные и конкурирующие полимеризационные процессы.

IV. Матричные эффекты в процессах блок-сополимеризации

Рассмотрим еще один важный аспект, который длительное время игнорировали при изучении синтеза и свойств сополимеров блочного типа. Наибольшее число работ в этой области посвящено блок-сополимерам с термодинамически несовместимыми или ограниченно совместимыми полимерными компонентами, макромолекулы которых образуют «суперкристаллические» структуры в блоке^{15, 19, 380, 381} и разнообразные мицеллярные и везикулярные структуры в растворе.^{1, 7, 9, 13, 382} Однако значительный интерес представляют также блок-сополимеры с предельно совместимыми, химически комплементарными компонентами, способными образовывать между блоками систему кооперативных нековалентных связей: электростатических, как в амфолитных (или цвиттер-ионных) блок-сополимерах,^{112, 113} а также водородных, как в блок- и привитых сополимерах с участием неионных полимеров и поликислот.^{6, 383} Такие блок-сополи-

меры отнесены к классу интрамолекулярных поликомплексов (ИнтраПК). Показаны перспективы их использования в качестве связующих компонентов в биотехнологиях и медицине, мембран, а также флокулянтов и агентов снижения сопротивления трения турбулентного потока.³⁸⁴ С учетом специфических свойств блок- и привитых сополимеров, образующих ИнтраПК, высказана гипотеза о формировании системы нековалентных связей между компонентами на стадии их синтеза, т.е. о проявлении в блок- и привитой сополимеризации матричных эффектов, хорошо известных для полимеризации мономеров в присутствии химически комплементарных полимерных цепей — матриц.³⁸⁵ Впервые плодотворность этой гипотезы подтверждена в ходе кинетических исследований синтеза привитых сополимеров крахмал-*g*-ПАА и ПВС-*g*-ПАА: было показано многократное повышение скорости привитой сополимеризации ПАА к крахмалу³⁸⁶ и ПВС³⁸⁷ по сравнению с гомополимеризацией акриламида в тех же условиях. Эти данные обсуждены в обзоре³⁸⁴.

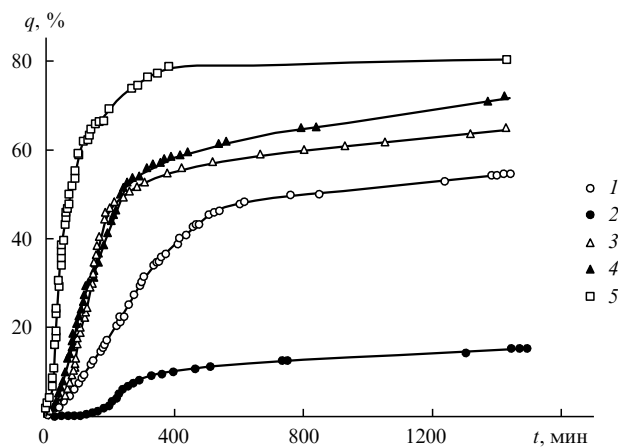


Рис. 2. Временные зависимости конверсии для гомополимеризации АА (1) и блок-сополимеризации ПАА с ПЭГ молекулярной массы $1 \cdot 10^3$ (2), $6 \cdot 10^3$ (3), $1.5 \cdot 10^4$ (4) и $4 \cdot 10^4$ (5) при 25°C.

Таблица 1. Кинетические параметры блок-сополимеризации ПАА с ПЭГ различной молекулярной массы и гомополимеризации АА.

Полимер	$M_{\text{в ПЭГ}} \cdot 10^{-4}$	τ_0 , мин	$V_p^{20} \cdot 10^5$, моль $\cdot$ дм $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$	$V_p^{40} \cdot 10^5$, моль $\cdot$ дм $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$	$V_p^{60} \cdot 10^5$, моль $\cdot$ дм $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$	q , %
ПАА	—	15.5	1.6	1.02	—	53.5
ТБС1	0.1	168.0	0.6 ^a	—	—	14.2
ТБС3	0.6	54.9	5.76	5.62	0.16	63.4
ТБС4	1.5	31.4	4.62	4.19	0.34	69.5
ТБС5	4.0	25.0	15.5	7.92	2.87	80.3

Примечание. Приняты следующие обозначения: τ_0 — индукционный период; V_p^{20} , V_p^{40} , V_p^{60} — скорости блок-сополимеризации при конверсии мономера $q = 20, 40$ и 60% соответственно; q — конверсия мономера через 20 ч. ^a Приведено значение для V_p^{10} .

Изучение матричных явлений в процессах блок-сополимеризации только начинается, поэтому рассмотрим их подробнее. Работы^{388, 389} посвящены исследованию кинетики радикальной блок-сополимеризации ПАА с ПЭГ различной ММ, концы которого «активировали» по реакции ОН-групп с ионами Ce^{IV} (см. реакцию (7)). Блок-сополимеризацию проводили в водной среде при 25°C. Для сравнения в аналогичных условиях с использованием этилового спирта для инициирования вместо ПЭГ проводили гомополимеризацию АА. Химическую комплементарность ПАА и ПЭГ подтвердили при предварительном изучении комплексобразования в воде ковалентно не связанных полимеров³⁹⁰ и системы Н-связей в образовавшемся ИнтерПК.³⁹¹

Результаты дилатометрических исследований представлены на рис. 2. Все кинетические кривые содержат индукционный период, обусловленный, по мнению авторов, временем «жизни» промежуточного комплекса ионов Ce^{IV} с ОН-группами ПЭГ. Скорость блок-сополимеризации ПАА с наиболее низкомолекулярным образцом ПЭГ1 и выход триблок-сополимера ПАА-б-ПЭО-б-ПАА1 (ТБС1) были очень низкими, а индукционный период τ_0 — очень высоким по сравнению с τ_0 в случае гомополимеризации АА (см. рис. 2, кривые 1, 2). Иная ситуация наблюдалась при блок-сополимеризации ПАА с ПЭГ большей длины цепи ($M_v > 1 \cdot 10^3$): индукционный период сокращался, возрастали скорость сополимеризации и выход конечного продукта (кривые 3–5). В количественном отношении эту ситуацию отражают данные, приведенные в табл. 1.

Значительное увеличение скорости блок-сополимеризации и конверсии АА в синтезе ТБС3–5 в сравнении с синтезом ПАА указывает на существование положительного кинетического матричного эффекта, обусловленного взаимодействием блоков ПЭО (матриц) с растущими (дочерними) блоками ПАА, ковалентно связанными за счет водородных связей (см. рис. 2).^{388, 389} Величина эффекта увеличивалась с удлинением блока ПЭГ. Действительно, при изменении $M_{\text{в ПЭГ}}$ от $6 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^4$ скорость блок-сополимеризации (V_p^{20}) оказывалась уже на порядок выше по сравнению со скоростью гомополимеризации АА (см. табл. 1). Такой результат согласуется с известным фактом увеличения энергии взаимодействия партнеров и стабильности поликомплекса при удлинении полимерных цепей. В отличие от аналогичных матричных процессов, протекающих в воде за счет образования системы Н-связей между ковалентно не связанными матрицей и дочерней цепью и приводящих к сильной компактизации образованного ИнтерПК,³⁹² матричная блок-сополимеризация ПАА с ПЭО давала ИнтраПК, растворимые в воде. За это отвечал третий гидрофильный блок ПАА, который препятствовал сильной гидрофобизации и компактизации макроклубков.

Характерной чертой триблок-сополимеров ПАА-б-ПЭО-б-ПАА было практически пропорциональное увеличение молекулярной массы блоков ПАА (от $4.5 \cdot 10^4$ до $9.07 \cdot 10^5$) при повышении молекулярной массы центрального блока ПЭО.^{388, 389} Таким образом, было установлено, что взаимо-

действие блоков существенно влияет как на процесс синтеза, так и на молекулярную структуру блок-сополимеров.

Еще один вид матричного эффекта наблюдали³⁹³ при сравнительном изучении RAFT-полимеризации смеси мономеров: *N,N*-диметилакриламида (ДМАА) и 2-(*N*-бутилперфтороктанфторсульфонамидо)этилакрилата (БПФОФСАЭА), в присутствии как низкомолекулярного СТА — 3-бензилсульфонилтиокарбонилпропионовой кислоты, — так и макроСТА, полученного в реакции этерификации низкомолекулярного СТА с ПДМС ($M_n = 1.8 \cdot 10^4$). Полимеризацию проводили в одинаковых условиях при 60°C. Количество ДМАА было постоянным, а количество второго мономера варьировали; инициатором был азобис(изобутиронитрил). Учитывая высокую гидрофобность макроСТА, выбрали общий растворитель — α, α, α -трифтортолуол. Продуктом RAFT-полимеризации смеси мономеров при низкомолекулярном СТА был сополимер поли(ДМАА-со-БПФОФСАЭА), а при макроСТА — сополимер поли(ДМАА-со-БПФОФСАЭА)-б-ПДМС-б-поли(ДМАА-со-БПФОФСАЭА). В обоих случаях установлены общие черты RAFT-процесса: линейный рост молекулярной массы цепей с конверсией и узкое ММР для всех продуктов ($M_w/M_n = 1.12–1.26$). Однако составы боковых блоков в триблок-сополимерах принципиально отличались от составов сополимеров, полученных под действием низкомолекулярного СТА, а именно: триблок-сополимеры содержали значительный избыток БПФОФСАЭА. Фактически гидрофобная матрица (блок ПДМС) «отбирала» из смеси наиболее гидрофобный мономер БПФОФСАЭА, с которым она имела более сильное термодинамическое сродство, что и приводило к такому эффекту. Было отмечено также сокращение индукционного периода на кинетических кривых при RAFT-полимеризации под действием макроСТА.

* * *

Представленные в обзоре новые направления синтеза блок-сополимеров и новые аспекты изучения закономерностей такого синтеза с учетом химической комплементарности формируемых блоков могут быть полезны для продолжения дальнейших исследований в этой области.

Литература

1. G.Riess. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1107 (2003)
2. I.Piirma. In *Polymeric Surfactants. Surfactant Science Series. Vol. 42*. Marcel Dekker, New York, 1992. P. 1
3. P.Alexandridis, T.A.Hatton. In *Block Copolymers. Polymer Materials Encyclopedia 1*. CRC Press, Boca Raton, 1996. P. 743
4. V.M.Nace. In *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers. Surfactant Science Series. Vol. 60*. Marcel Dekker, New York, 1996. P. 1
5. S.Poser, H.Fischer, M.Arnold. *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1337 (1998)
6. H.-Q.Xie, D.Xie. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 275 (1999)

7. P.Alexandridis, B.Lindman. *Amphiphilic Block Copolymers: Self Assembly and Applications*. Elsevier, Amsterdam, 2000
8. T.C.Chung. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 39 (2002)
9. H.Mori, A.H.E.Müller. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1403 (2003)
10. K.Ishizu, K.Tsubaki, A.Mori, S.Uchida. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 27 (2003)
11. J.Bohrisch, C.D.Eisenbach, W.Jaeger, H.Mori, A.H.E.Müller, M.Rehahn, C.Schaller, S.Traser, P.Wittmeyer. *Adv. Polym. Sci.*, **165**, 1 (2004)
12. K.A.Davis, K.Matyjaszewski. *Adv. Polym. Sci.*, **159**, 1 (2002)
13. M.Moffitt, H.Vali, A.Eisenberg. *Chem. Mater.*, **10**, 1021 (1998)
14. N.S.Cameron, A.Eisenberg, R.G.Brown. *Biomacromolecules*, **3**, 124 (2002)
15. I.Hamley. *Block Copolymers*. Oxford University Press, Oxford, 1999
16. M.Li, C.K.Ober. *Mater. Today*, **9**, 30 (2006)
17. P.L.Soo, A.Eisenberg. *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 923 (2004)
18. H.Rainer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 278 (2004)
19. S.Krishnamoorthy, C.Hinderling, H.Heinzelmann. *Mater. Today*, **9**, 40 (2006)
20. H.W.Melville. *J. Chem. Soc.*, 414 (1941)
21. M.K.Mishra, Y.Yagci. In *Block Copolymers. Comprehensive Polymer Science 7*. Pergamon Press, Oxford, 1989. P. 808
22. Ю.П.Гетьманчук. *Полімерна хімія*. Київський університет, Київ, 1999
23. Ю.Д.Семчиков. *Высокомолекулярные соединения*. Academia, Москва, 2003
24. A.Hill, F.Candau, J.Selb. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 61 (1991)
25. J.Selb, S.Biggs, D.Renoux, F.Candau. In *Hydrophilic Polymers. Performance with Environmental Acceptability*. (*Adv. Chem. Ser. Vol. 248*). (Ed. J.E.Glass). ACS Washington, DC, 1996. P. 251
26. E.Volpert, J.Selb, F.Candau. *Polymer*, **39**, 1025 (1998)
27. F.Candau, J.Selb. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, 85 (1999)
28. Пат. 57875 Европа; *Chem. Abstr.*, **98**, 5109 (1983)
29. Пат. 4528348 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 7279 (1985)
30. W.Peer. In *Polymers in Aqueous Media*. (*Adv. Chem. Ser. Vol. 223*). (Ed. J.E.Glass). ACS, Washington, DC, 1989. Ch. 20. P. 381
31. S.A.Ezzell, C.L.McCormick. In *Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications*. (*ACS Symp. Ser. Vol. 467*). (Eds S.Shalaby, C.L.McCormick, G.B.Butler). ACS, Washington, DC, 1991. P. 130
32. A.Hill, F.Candau, J.Selb. *Macromolecules*, **26**, 4521 (1993)
33. J.Bock, P.L.Valint Jr., C.J.Pace, D.B.Siano, D.N.Schulz, S.R.Turner. In *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*. (Eds G.A.Stahl, D.N.Schulz). Plenum Press, New York, 1988. P. 147
34. K.C.Dowling, J.K.Thomas. *Macromolecules*, **23**, 1059 (1990)
35. S.A.Ezzel, C.E.Hoyle, D.Creed, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **25**, 1887 (1992)
36. S.Biggs, A.Hill, J.Selb, F.Candau. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1505 (1992)
37. G.O.Yahaya, A.A.Ahdab, S.A.Ali, B.F.Abu-Sharkh, E.Z.Hamad. *Polymer*, **42**, 3363 (2001)
38. C.L.McCormick, T.Nanaka, C.B.Johnson. *Polymer*, **29**, 731 (1988)
39. C.L.McCormick, J.C.Middelton, C.E.Grady. *Polymer*, **33**, 4184 (1992)
40. C.L.McCormick, J.C.Middelton, D.F.Cummins. *Macromolecules*, **25**, 1201 (1992)
41. Л.З.Роговина, В.Г.Васильев, Н.А.Чурочкина, Т.А.Пряхина, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 644 (2004)
42. G.L.Smith, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **34**, 918 (2001)
43. G.L.Smith, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **34**, 5579 (2001)
44. M.Szwarc. *Ionic Polymerization Fundamentals*. Hanser Publishers, New York, 1996
45. *Cationic Polymerizations*. (Ed. K.Matyjaszewski). Marcel Dekker, New York, 1996
46. C.Pugh, A.L.Kiste. *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 601 (1997)
47. K.Matyjaszewski. *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 995 (1993)
48. K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **26**, 1787 (1993)
49. H.L.Hsieh, R.P.Quirk. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. Marcel Dekker, New York, 1996
50. R.P.Quirk, D.J.Kinning, L.J.Fetters. In *Comprehensive Polymer Science. Vol. 7*. (Eds S.K.Aggarwal, S.Russo). Pergamon Press, Oxford, 1992. Ch. 1
51. S.K.Varshney, J.P.Hautekeer, R.Fayt, R.Jerôme, P.Teyssie. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **23**, 2618 (1990)
52. D.Kunkel, A.H.E.Müller, M.Janata, L.Lochmann. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **60**, 315 (1992)
53. S.Nakahama, A.Hirao. *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 299 (1990)
54. A.Hirao, S.Nakahama. *Acta Polym.*, **49**, 133 (1998)
55. У.Берлент, А.Хофман. *Привитые и блок-сополимеры*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
56. Р.Цереца. *Блок- и привитые сополимеры*. Мир, Москва, 1964
57. J.Fetters. *J. Polym. Sci., Part C*, **26**, 1 (1969)
58. А.Ношей, Дж.Мак-Граг. *Блок-сополимеры*. Мир, Москва, 1980
59. Н.М.Большит, Ю.Н.Корнеев, А.Л.Изымников, Э.Р.Клишпонт. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **31**, 147 (1989)
60. T.Hashimoto, Y.Tsukahara, K.Tachi, H.Kawai. *Macromolecules*, **16**, 648 (1983)
61. G.Kraus, C.W.Childers, J.T.Gruver. *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1581 (1967)
62. G.Kraus, K.W.Rollmann. *Angew. Makromol. Chem.*, **16–17**, 271 (1971)
63. J.J.O'Malley, R.G.Crystal, P.F.Erhardi. *Macromol. Syn.*, **4**, 35 (1972)
64. H.Q.Xie, P.G.Zhou. In *Multicomponent Polymer Materials*. (*Adv. Chem. Ser. Vol. 211*). (Eds D.R.Paul, C.H.Sperling). ACS, Washington, DC, 1986. P. 139
65. R.P.Quirk, J.Kim, K.Rodrigues, W.L.Mattice. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **31**, 87 (1990)
66. F.Calderara, Z.Hruska, G.Hurtrez, T.Nagay, G.Riess, M.A.Winnik. *Makromol. Chem.*, **194**, 1411 (1993)
67. Z.Hruska, G.Hurtrez, S.Walter, G.Riess. *Polymer*, **33**, 2447 (1992)
68. X.F.Zhong, S.K.Varshney, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **25**, 7160 (1992)
69. D.H.Richard, M.Szwarc. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1644 (1959)
70. V.N.Zgonnik, L.A.Shibae, N.I.Nikolaev. *Int. Symp. Macromol. Chem. Prepr.*, **4**, 319 (1969)
71. G.P.Finaz, P.Remp, J.Parrod. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 262 (1962)
72. S.Marti, J.Nervo, G.Riess. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **58**, 114 (1975)
73. M.Gervais, B.Gallot. *Makromol. Chem.*, **178**, 1577 (1977)
74. C.Robitaille, J.Prud'homme. *Macromolecules*, **16**, 605 (1983)
75. J.P.Hautekeer, S.K.Varshney, R.Fayt, C.Jacobs, R.Jerôme, P.Teyssie. *Macromolecules*, **23**, 3893 (1990)
76. H.Zhang, H.Ishikawa, M.Ohata, T.Kazama, Y.Isono, T.Fujimoto. *Polymer*, **33**, 828 (1992)
77. C.Ramireddy, Z.Tuzar, K.Prochazka, S.E.Webber, P.Munk. *Macromolecules*, **25**, 2541 (1992)
78. K.Khougaz, D.Nguyen, C.E.Williams, A.Eisenberg. *Can. J. Chem.*, **73**, 2086 (1995)
79. I.Astafieva, K.Khougaz, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **28**, 7127 (1995)
80. O.Terreau, L.Luo, A.Eisenberg. *Langmuir*, **19**, 5601 (2003)
81. S.Pispas, E.Siakali-Kioulafa, N.Hadjichristidis, T.Mavroumstakos. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1317 (2002)
82. E.Ruckenstein, H.Zhang. *Macromolecules*, **31**, 9127 (1998)
83. M.A.Ansarif, P.F.Luckham. *Polymer*, **29**, 329 (1988)
84. Z.Gao, S.K.Varshney, S.Wong, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **27**, 7923 (1994)
85. J.P.Spatz, S.Sheiko, M.Möller. *Macromolecules*, **29**, 3220 (1996)
86. R.Saito, S.Okamura, K.Ishizu. *Polymer*, **33**, 1099 (1992)
87. K.Ishizu, K.Inagaki, K.Bessho, T.Fukutomi. *Makromol. Chem.*, **185**, 1169 (1984)
88. C.L.Petzhold, R.Stadler, H.Frauenrath. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 33 (1993)
89. C.L.Petzhold, R.Morschhäuser, H.Kolshorn, R.Stadler. *Macromolecules*, **27**, 3707 (1994)
90. C.L.Petzhold, R.Stadler. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2625 (1995)
91. I.C.Riegel, A.Eisenberg. *Langmuir*, **18**, 3358 (2002)
92. I.C.Riegel, D.Samios, C.L.Petzhold, A.Eisenberg. *Polymer*, **44**, 2117 (2003)
93. P.K.Seow, Y.Gallot, A.Skoulis. *Makromol. Chem.*, **176**, 3135 (1975)
94. T.Suzuki, Y.Murakami, Y.Takegami. *Polym. J. (Tokio)*, **12**, 183 (1980)
95. D.Gary, S.Horing, J.Ulbricht. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 615 (1984)

96. H.Reuter, I.V.Berlinova, S.Hoering, J.Ulbricht. *Eur. Polym. J.*, **27**, 673 (1991)
97. J.S.Wang, S.V.Varshney, R.Jerôme, P.Teyssie. *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 2251 (1992)
98. J.Waton, B.Michels, R.Zana. *Macromolecules*, **34**, 907 (2001)
99. И.Н.Топчиева, Е.Л.Коломникова, М.И.Банацкая, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **35**, 395 (1993)
100. И.Н.Топчиева, А.Л.Блюменфельд, А.А.Клямкин, В.А.Поляков, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **36**, 271 (1994)
101. S.R.Croy, G.S.Kwon. *J. Controlled Release*, **95**, 161 (2004)
102. L.V.Vinogradova, V.N.Sgonnik, A.A.Ilina, D.T.Dotcheva, C.B.Tsvetanov. *Macromolecules*, **25**, 6733 (1992)
103. T.J.Martin, K.Prochazka, P.Munk, S.E.Webber. *Macromolecules*, **29**, 6071 (1996)
104. Y.Yu, A.Eisenberg. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **79**, 288 (1998)
105. P.L.Soo, L.Luo, D.Maysinger, A.Eisenberg. *Langmuir*, **18**, 9996 (2002)
106. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. (Eds P.Alexandridis, B.Lindman). Elsevier, Amsterdam, 2000
107. H.M.Burt, X.Zhang, P.Toilekis, L.Embree, W.L.Hunter. *Colloids Surf., B*, **16**, 161 (1999)
108. Z.Zhu, C.Xiong, L.Zhang, M.Yuan, X.Deng. *Eur. Polym. J.*, **35**, 1821 (1999)
109. J.-S.Yoon, W.-S.Lee, K.-S.Kim, I.-J.Chin, M.-N.Kim, C.Kim. *Eur. Polym. J.*, **36**, 435 (2000)
110. Л.В.Виноградова, В.В.Шаманин, D.Kuckling, H.-J.P.Adler. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 2070 (2005)
111. M.Kamachi, M.Kurihara, J.K.Stille. *Macromolecules*, **5**, 161 (1972)
112. E.A.Bekturov, S.E.Kudaibergenov, R.E.Khamzamalina, V.A.Frolova, D.E.Nurgalieva, R.C.J.Schulz, J.Zöller. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 225 (1992)
113. E.A.Bekturov, V.A.Frolova, S.E.Kudaibergenov, R.C.Schulz, J.Zöller. *Makromol. Chem.*, **191**, 457 (1990)
114. Y.Morishima, T.Hashimoto, Y.Itoh, M.Kamachi, S.Noizakura. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 299 (1982)
115. S.Creutz, P.Teyssie, R.Jerôme. *Macromolecules*, **30**, 6 (1997)
116. B.Mahltig, J.F.Gohy, R.Jerôme, C.Bellmann, M.Stamm. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 502 (2000)
117. B.Mahltig, R.Jerôme, M.Stamm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4371 (2001)
118. B.Mahltig, P.Müller-Buschbaum, M.Wolkenhauer, O.Wunnicke, S.Wiegand, J.F.Gohy, R.Jerôme, M.Stamm. *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 36 (2001)
119. S.Creutz, J.Van Stam, P.C.De Schryver, R.Jerôme. *Macromolecules*, **31**, 681 (1998)
120. G.Riess, M.Schlienger, S.Marti. *J. Macromol. Sci., Part B*, **17**, 355 (1980)
121. V.Abetz, K.Markgraf, V.Rebizant. *Macromol. Symp.*, **177**, 139 (2002)
122. A.B.De Fierro, G.Reiter, A.Mueller, V.Abetz. *Extended Abstracts of European Polymer Congress 2005*. Moscow, 2005. CD P. 3.2-5, 3594
123. G.E.Yu, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **31**, 5546 (1998)
124. P.Guegan, J.J.Cernohouse, A.K.Khandpur, T.R.Hoye, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **29**, 4605 (1996)
125. J.F.Gohy, N.Willet, S.Varshney, J.X.Zhang, R.Jerôme. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3214 (2001)
126. J.F.Gohy, N.Willet, S.Varshney, J.X.Zhang, R.Jerôme. *e-Polymers*, **35** (2002)
127. L.Lei, J.F.Gohy, N.Willet, S.Varshney, J.X.Zhang, R.Jerôme. *Macromolecules*, **37**, 1089 (2004)
128. L.Lei, J.F.Gohy, N.Willet, J.X.Zhang, S.Varshney, R.Jerôme. *Polymer*, **45**, 4375 (2004)
129. M.Stepanek, J.Humpolíčková, K.Prochazka, M.Hof, Z.Tuzar, M.Spirkova, T.Wolff. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **68**, 121 (2003)
130. C.-A.Fastin, V.Abetz, J.-F.Gohy. *Eur. Polym. J., E*, **16**, 291 (2005)
131. E.Giebler, R.Stadler. *Makromol. Chem. Phys.*, **198**, 3815 (1997)
132. R.Bieringer, V.Abetz, A.H.E.Müller. *Eur. Phys. J., E*, **5**, 5 (2001)
133. F.Liu, A.Eisenberg. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1404 (2003)
134. T.Ishizone, K.Sugiyama, Y.Sakano, H.Mori, A.Hirao, S.Nakahama. *Polym. J. (Tokio)*, **31**, 983 (1999)
135. Y.Tanaka, H.Hasegawa, T.Hashimoto, A.Ribbe, K.Sugigama, A.Hirao, S.Nakahama. *Polym. J. (Tokio)*, **31**, 989 (1999)
136. O.W.Webster, W.R.Hertler, D.Y.Sogah, W.B.Farnham, T.V.Rajanbabu. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983)
137. P.M.Mai, A.H.E.Müller. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 99 (1987)
138. P.M.Mai, A.H.E.Müller. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 247 (1987)
139. I.B.Dicker, G.M.Cohen, W.B.Farnham, W.R.Hertler, E.D.Laganis, D.Y.Sogah. *Macromolecules*, **23**, 4034 (1990)
140. A.H.E.Müller. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 87 (1990)
141. K.Matyjaszewski, C.Pugh. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 67 (1993)
142. S.P.Rannard, N.C.Billingham, S.P.Armes, J.Mykytiuk. *Eur. Polym. J.*, **29**, 407 (1993)
143. J.Kriz, B.Masar, H.Pospíšil, J.Plestil, Z.Tuzar, M.A.Kiselev. *Macromolecules*, **29**, 7853 (1996)
144. W.J.Choi, Y.B.Kim, S.K.Kwon, K.T.Lim, S.K.Choi. *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 2143 (1992)
145. M.R.Simmons, C.S.Patrickios. *Macromolecules*, **31**, 9075 (1998)
146. V.Bütün, N.C.Billingham, S.P.Armes. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11818 (1998)
147. V.Bütün, N.C.Billingham, S.P.Armes. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12135 (1998)
148. C.S.Patrickios, W.R.Hertler, N.L.Abbott, T.A.Hatton. *Macromolecules*, **27**, 930 (1994)
149. A.B.Lowe, N.C.Billingham, S.P.Armes. *Macromolecules*, **31**, 5991 (1998)
150. J.Kriz, B.Masar, J.Plestil, Z.Tuzar, H.Pospíšil, D.Doskocilova. *Macromolecules*, **31**, 41 (1998)
151. W.-Y.Chen, P.Alexandridis, C.-K.Su, C.S.Patrickios, W.R.Hertler, T.A.Hatton. *Macromolecules*, **28**, 8604 (1995)
152. C.S.Patrickios, A.B.Lowe, S.P.Armes, N.C.Billingham. *J. Polym. Sci., Part A*, **36**, 617 (1998)
153. K.Matyjaszewski, C.-H.Lin, C.Pugh. *Macromolecules*, **26**, 2649 (1993)
154. T.Kunitake, K.Takarabe. *Macromolecules*, **12**, 1067 (1979)
155. H.Mayr, R.Schneider, C.Schade, J.Bartl, R.Bederke. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4446 (1990)
156. K.Matyjaszewski, C.-H.Lin, A.Bon, J.S.Xiang. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **85**, 65 (1994)
157. M.P.Dreyfuss, P.Dreyfuss. *Polymer*, **6**, 93 (1965)
158. T.Higashimura, M.Mitsunashi, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **12**, 178 (1979)
159. Z.Fodor, R.Faust. *J. Macromol. Sci., Part A*, **31**, 1985 (1994)
160. Z.Fodor, R.Faust. *J. Macromol. Sci., Part A*, **32**, 575 (1995)
161. D.Li, R.Faust. *Macromolecules*, **28**, 1383 (1995)
162. R.Faust. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**, 960 (1999)
163. J.-M.Oh, S.-J.Kang, O.-S.Kwon, S.-K.Choi. *Macromolecules*, **28**, 3015 (1995)
164. J.P.Kennedy. *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 2285 (1999)
165. Пат 4946897 США; *Chem. Abstr.*, **111**, 116319 (1989)
166. G.Kaszas, J.E.Puskas, W.Hager, J.P.Kennedy. *J. Polym. Sci., Part A*, **29**, 427 (1991)
167. J.E.Puskas, G.Kaszas. *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 462 (1996)
168. J.E.Puskas, G.Kaszas. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 403 (2000)
169. K.Kojima, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Macromolecules*, **24**, 2658 (1991)
170. T.Ohmura, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Macromolecules*, **27**, 3714 (1994)
171. M.Sawamoto, T.Hasebe, M.Kamigaito, T.Higashimura. *J. Macromol. Sci., Part A*, **31**, 937 (1994)
172. S.Hadjikyriakon, R.Faust. *Macromolecules*, **29**, 526 (1996)
173. M.Miyamoto, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Macromolecules*, **18**, 123 (1985)
174. K.Kojima, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Polym. Bull. (Berlin)*, **23**, 149 (1990)
175. C.Forder, C.S.Patrickios, S.P.Armes, N.C.Billingham. *Macromolecules*, **29**, 8160 (1996)
176. A.W.M.De Laat, H.F.M.Schoo. *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 176 (1998)

177. C.Kim, S.C.Lee, Y.Chang, J.S.Yoon, I.J.Chin, I.C.Kwon, Y.H.Kim. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **37**, 159 (1996)
178. C.S.Patrickios, C.Forder, S.P.Armes, N.C.Billingham. *J. Polym. Sci., Part A*, **35**, 1181 (1997)
179. E.V.Malmström, C.J.Hawker. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 923 (1998)
180. C.J.Hawker, A.W.Bosman, E.Harth. *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)
181. K.Matyjaszewski, J.Xia. *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
182. М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 1689 (2001)
183. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
184. C.J.Hawker. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185 (1994)
185. A.Goto, T.Fukuda. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
186. А.В.Якиманский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **47**, 1241 (2005)
187. М.Ю.Заремский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **48**, 404 (2006)
188. T.Otsu, M.Yoshita. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982)
189. Пат. 4581429 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 221335 (1985)
190. Пат. 135280 Европа; *Chem. Abstr.*, **102**, 221335 (1985)
191. T.Fukuda, T.Terauchi, A.Goto, K.Ohno, Y.Tsujii, T.Miyamoto, S.Kobatake, B.Yamada. *Macromolecules*, **29**, 6393 (1996)
192. D.Benoit, S.Grimaldi, S.Robin, J.-P.Finet, P.Tordo, Y.Gnanou. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5929 (2000)
193. A.Goto, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 618 (1999)
194. М.Ю.Заремский, А.Б.Жаксылыков, А.П.Орлова, Е.С.Гарина, Г.А.Бадун, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 886 (2005)
195. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семеновичева. *Успехи химии*, **70**, 486 (2001)
196. C.Detrembleur, M.Claes, R.Jérôme. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. (ACS Symp. Ser. Vol. 854)*. (Ed. K.Matyjaszewski). ACS, Washington, DC, 2003. Ch. 35. P. 496
197. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семеновичева, Е.В.Колякина. *Докл. АН*, **362**, 634 (1998)
198. М.Ю.Заремский, А.П.Орлова, Е.С.Гарина, А.В.Оленин, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 871 (2003)
199. C.Detrembleur, V.Sciannamea, C.Koulic, M.Claes, M.Hoebeke, R.Jérôme. *Macromolecules*, **35**, 7214 (2002)
200. K.Matyjaszewski, S.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto. *Macromol. Symp.*, **98**, 83 (1995)
201. Д.Ф.Гришин, С.К.Игнатов, А.Г.Разуваев, Е.В.Колякина, А.А.Щепалов, М.В.Павловская, Л.Л.Семеновичева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1742 (2001)
202. Д.Ф.Гришин, М.В.Павловская, Е.В.Колякина, Л.Л.Семеновичева. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1500 (2002)
203. Д.Ф.Гришин, М.В.Павловская, Л.Л.Семеновичева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1913 (2001)
204. Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **47**, 2197 (2005)
205. Д.Ф.Гришин, Е.В.Колякина, В.В.Полянская. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **48**, 764 (2006)
206. М.Ю.Заремский, А.Л.Резниченко, Ю.В.Гриневич, Е.С.Гарина, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 898 (2005)
207. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.K.Kazmaier, G.K.Hamer. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **35**, 582 (1994)
208. P.M.Kazmaier, K.Daimon, M.K.Georges, G.K.Hamer, R.P.N.Veregin. *Macromolecules*, **30**, 2228 (1997)
209. S.O.Hammouch, J.M.Catala. *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 149 (1996)
210. M.Steenbock, M.Klapper, K.Mullen, M.Pinhal. *Acta Polym.*, **47**, 276 (1996)
211. I.Q.Li, B.A.Howell, R.A.Koster, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **29**, 8554 (1996)
212. S.Jousset, S.O.Hammouch, J.M.Catala. *Macromolecules*, **30**, 6685 (1997)
213. E.Yoshida. *J. Polym. Sci., Part A*, **34**, 2937 (1996)
214. E.Yoshida, T.Fujii. *J. Polym. Sci., Part A*, **35**, 2371 (1997)
215. M.Mariani, M.Lelli, K.Sparnacci, M.Laus. *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 1237 (1999)
216. Y.Zhou, J.Lin, R.Zhuang, J.Ye, L.Dai, L.Zheng. *Macromolecules*, **33**, 4745 (2000)
217. D.Li, W.J.Brittain. *Macromolecules*, **31**, 3852 (1998)
218. D.Benoit, V.Chaplinski, R.Braslau, C.J.Hawker. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904 (1999)
219. M.Nowakowska, S.Zapotoczny, A.Karewicz. *Macromolecules*, **33**, 7345 (2000)
220. D.Benoit, C.J.Hawker, E.Huang, Z.Lin, T.P.Russell. *Macromolecules*, **33**, 1505 (2000)
221. A.Leuteritz, M.Messerschmidt, B.Voit, M.Yin, T.Krause, W.D.Habicher. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **43**, 283 (2002)
222. M.Messerschmidt, L.Häußler, B.Voit, T.Krause, W.D.Habicher. *Macromol. Symp.*, **210**, 111 (2004)
223. B.Voit, M.Messerschmidt, A.Leuteritz. *Extended Abstracts of European Polymer Congress 2005. Moscow, 2005. CD i.1.4.1*, 4998
224. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **28**, 7572 (1995)
225. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995)
226. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995)
227. M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Hiashimura. *Polym. Prepr. Jpn.*, **43**, 1792 (1994)
228. M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Hiashimura. *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)
229. Y.Kotani, M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **29**, 6979 (1995)
230. K.Matyjaszewski, T.E.Patten, J.Xia. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674 (1997)
231. K.A.Davis, H.-J.Paik, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 1767 (1999)
232. J.Wang, T.Grimaud, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 6507 (1997)
233. C.Granell, G.Moineau, P.Lecomte, P.Dubois, R.Jérôme, P.Tessie. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 450 (1997)
234. S.Hvilsted, S.Borkar, H.W.Siesler, K.Jankova. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. (ACS Symp. Ser. Vol. 854)*. (Ed. K.Matyjaszewski). ACS, Washington, DC, 2003. Ch. 17. P. 236
235. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, J.Qiu, K.Beers, S.Coca, K.Davis, A.Mühlebach, J.Xia, X.Zhang. In *Associative Polymers in Aqueous Media. (ACS Symp. Ser. Vol. 765)*. (Ed. J.E.Glass). ACS, Washington, DC, 2000. P. 52
236. X.S.Wang, S.P.Armes. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 413 (2000)
237. X.S.Wang, F.L.G.Malet, S.P.Armes, D.M.Haddleton, S.Perrier. *Macromolecules*, **34**, 162 (2001)
238. T.E.Patten, K.Matyjaszewski. *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998)
239. J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 7697 (1997)
240. J.Wang, K.Matyjaszewski, T.Grimaud. *Macromolecules*, **31**, 1527 (1998)
241. Y.Shen, S.Zhu, F.Zeng, R.Pelton. *Macromolecules*, **33**, 5399 (2000)
242. G.Moineau, Ph.Dubois, R.Jérôme, T.Senninger, P.Teyssie. *Macromolecules*, **31**, 545 (1998)
243. S.Jousset, J.Qiu, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **34**, 6641 (2001)
244. C.Zhu, F.Sun, M.Zhang, J.Jin. *Polymer*, **45**, 1141 (2004)
245. E.J.Ashford, V.Naldi, R.O'Dell, N.C.Billingham, S.P.Armes. *Chem. Commun.*, 1285 (1999)
246. X.-S.Wang, R.A.Jackson, S.P.Armes. *Macromolecules*, **33**, 255 (2000)
247. M.Teodorescu, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 4826 (1999)
248. M.Senoo, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 8005 (1999)
249. J.T.Rademacher, M.Baum, M.E.Pallack, W.J.Brittain, W.J.Simonsick. *Macromolecules*, **33**, 284 (2000)
250. M.Cassebras, S.Pascual, A.Pelton, M.Tardi, J.P.Vairon. *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 261 (1999)
251. K.Matyjaszewski, D.A.Shipp, J.Qiu, S.G.Gaynor. *Macromolecules*, **33**, 2296 (2000)
252. K.A.Davis, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **33**, 4039 (2000)
253. K.A.Davis, B.Charleux, K.Matyjaszewski. *J. Polym. Sci., Part A*, **38**, 2274 (2000)
254. C.Burguiere, S.Pascual, C.Bui, J.-P.Vairon, B.Charleux, K.A.Davis, K.Matyjaszewski, I.Betremieux. *Macromolecules*, **34**, 4439 (2001)
255. C.Burguiere, C.Chassenieux, B.Challeux. *Polymer*, **44**, 509 (2003)
256. S.Gravano, M.Borden, A.Chen, E.Doerffler, T.E.Patten, M.Longo. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **42**, 549 (2001)

257. Y.Liu, L.Wang, C.Pan. *Macromolecules*, **32**, 8301 (1999)
258. G.Wang, D.Yan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2381 (2001)
259. S.Hvilsted. *Extended Abstracts of European Polymer Congress 2005*. Moscow, 2005. CD i.1.1.2, 5177
260. S.Borkar, K.Jankova, H.W.Siesler, S.Hvilsted. *Macromolecules*, **37**, 788 (2004)
261. M.L.Becker, E.E.Remsen, K.L.Wooley. *J. Polym. Sci., Part A*, **39**, 4152 (2001)
262. P.Ravi, C.Wang, K.C.Tam, L.H.Gan. *Macromolecules*, **36**, 173 (2003)
263. Q.Ma, K.L.Wooley. *J. Polym. Sci., Part A*, **38**, 4805 (2000)
264. J.Chiefari, Y.K.Chong, F.Ercole, J.Krstina, T.P.Le, R.T.A.Mayadunne, G.F.Meijis, G.Moad, C.L.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998)
265. Y.K.Chong, T.P.T.Le, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 2071 (1999)
266. E.Rizzardo, J.Chiefari, B.Y.K.Chong, F.Ercole, J.Krstina, J.Jeffery, T.P.T.Le, R.T.A.Mayadunne, G.F.Meijis, G.Moad, C.L.Moad, S.H.Thang. *Macromol. Symp.*, **143**, 291 (1999)
267. G.Moad, J.Chiefari, Y.K.Chong, J.Krstina, R.T.A.Mayadunne, A.Postma, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Polym. Int.*, **49**, 993 (2000)
268. Y.Mitsukami, M.S.Donovan, A.B.Lowe, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **34**, 2248 (2001)
269. J.Chiefari, R.T.A.Mayadunne, C.L.Moad, G.Moad, E.Rizzardo, A.Postma, M.A.Skidmore, S.H.Thang. *Macromolecules*, **36**, 2273 (2003)
270. A.Goto, K.Sato, Y.Tsujii, T.Fukuda, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **34**, 402 (2001)
271. D.G.Hawthorne, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 5457 (1999)
272. В.Б.Голубев, Е.В.Черникова, Е.А.Леонова, А.В.Морозов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 1115 (2005)
273. C.Schilli, A.H.E.Müller, S.H.Thang, E.Rizzardo, B.Chong. In *Controlled/Living Radical Polymerization. (ACS Symposium Ser. Vol. 854)*. (Ed. K.Matyjaszewski). ACS, Washington, DC, 2003. P. 603
274. S.H.Thang, Y.K.Chong, R.T.A.Mayadunne, G.Moad, E.Rizzardo. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2435 (1999)
275. WO PCT 9858974; *Chem. Abstr.*, **130**, 82018 (1999)
276. C.Ladaviere, N.Dörr, J.P.Claverie. *Macromolecules*, **34**, 5370 (2001)
277. C.Schilli, M.G.Lanzendörfer, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **35**, 6819 (2002)
278. M.Destarc, D.Charmot, X.Franck, S.Z.Zard. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1035 (2000)
279. J.Loiseau, N.Doeerr, J.M.Suau, J.B.Egraz, M.F.Llauro, C.Ladaviere, J.Claverie. *Macromolecules*, **36**, 3066 (2003)
280. D.B.Thomas, A.J.Convertine, L.J.Myrick, C.W.Scales, A.E.Smith, A.B.Lowe, Y.A.Vasilieva, N.Ayres, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **37**, 8941 (2004)
281. D.Bendejacq, V.Ponsinet, M.Joanicot, Y.L.Loo, R.A.Register. *Macromolecules*, **35**, 6645 (2002)
282. M.A.Crichton, S.R.Bhatia. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 490 (2004)
283. О.Э.Богомолова, Е.Б.Черникова, Д.В.Пергушов, А.Б.Зезин. *Сборник тезисов докладов и сообщений на Всероссийской конференции «Яльчик-2004»*. Москва, 2004. С. 38
284. N.Gaillard, A.Guyot, J.Claverie. *J. Polym. Sci., Part A*, **41**, 684 (2003)
285. Заявка 1411070 ЕПВ; *РЖХим.*, 328П (2005)
286. D.Taton, A.-Z.Wilezewska, M.Destarc. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1497 (2001)
287. B.S.Sumerlin, M.S.Donovan, Y.Mitsukami, A.B.Lowe, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **34**, 6561 (2001)
288. H.De Brower, J.G.Tsavalas, F.J.Schork, M.J.Monteiro. *Macromolecules*, **33**, 9239 (2000)
289. J.G.Tsavalas, F.J.Schork, H.De Brower, M.J.Monteiro. *Macromolecules*, **34**, 3938 (2001)
290. W.Smolders, R.G.Gilbert, M.J.Monteiro. *Macromolecules*, **36**, 4309 (2003)
291. S.W.Prescott, M.J.Ballard, E.Rizzardo, R.G.Gilbert. *Macromolecules*, **35**, 5417 (2002)
292. C.J.Ferguson, R.J.Hughes, B.T.T.Pham, B.S.Hawket, R.G.Gilbert, A.K.Setelis, C.H.Such. *Macromolecules*, **35**, 9243 (2002)
293. W.W.Smolders, C.W.Jones, F.J.Schork. *Macromolecules*, **37**, 9345 (2004)
294. T.Aida, Y.Mackawa, S.Asano, S.Inoue. *Macromolecules*, **21**, 1195 (1988)
295. M.Akatsuka, T.Aida, S.Inoue. *Macromolecules*, **27**, 2820 (1994)
296. T.Aida, S.Inoue. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 677 (1980)
297. T.Aida, S.Inoue. *Macromolecules*, **14**, 1162 (1981)
298. T.Yasuda, T.Aida, S.Inoue. *Macromolecules*, **17**, 2217 (1984)
299. L.Trofimoff, T.Aida, S.Inoue. *Chem. Lett.*, 991 (1987)
300. M.Kuroki, T.Aida, S.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4737 (1987)
301. M.Okada. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 87 (2002)
302. P.Cohen, M.J.Abadie, F.Schue, D.H.Richards. *Polymer*, **23**, 1105 (1982)
303. G.Riess, G.Hurtrez, P.Bahadur. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 2. (Second Edition)*. Wiley, New York, 1985. P. 324
304. Y.Yağci, M.K.Mishra. In *Polymeric Materials Encyclopedia. Vol. 1*. (Ed. J.C.Salamone). CRC Press, Boca Raton, 1996. P. 789
305. M.J.Yanjarappa, S.Sivaram. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1347 (2002)
306. М.А.Новицкая, А.А.Конкин. *Высокомолекулярные соединения*, **7**, 1719 (1965)
307. S.Nagarayan, K.Srinivasan, V.Sabdhram. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **17**, 281 (1996)
308. M.D.C.Topp, P.J.Dijkstra, H.Talsma, J.Feijen. *Macromolecules*, **30**, 8518 (1997)
309. I.Cakmak. *Angew. Makromol. Chem.*, **224**, 1 (1995)
310. H.R.Dicke, M.Heitz. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 83 (1981)
311. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов*. Наука, Москва, 1972
312. Р.Шрайнер, Р.Фьюзон, Д.Кёртин, Т.Моррилл. В кн. *Идентификация органических соединений*. Мир, Москва, 1983. С. 168
313. A.Ueda, S.Nagai. *J. Polym. Sci., Part A*, **25**, 3498 (1987)
314. A.Ueda, S.Nagai. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 405 (1986)
315. B.Hazer, B.Erdan, R.W.Lenz. *J. Polym. Sci., Part A*, **32**, 1739 (1994)
316. T.K.Wodka. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 407 (1993)
317. H.Yuruk, A.B.Ozdemir. *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2171 (1986)
318. H.Yuruk, S.Ulupiner. *Angew. Makromol. Chem.*, **213**, 197 (1993)
319. E.H.Orhan, I.Yilgor, B.M.Baysal. *Polymer*, **18**, 286 (1977)
320. N.Uyanik, B.M.Baysal. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1981 (1990)
321. I.Cakmak. *Angew. Makromol. Chem.*, **224**, 49 (1995)
322. K.Jankova, P.Jannash, S.Hvilsted. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2902 (2004)
323. K.Jankova, S.Hvilsted. *J. Fluorine Chem.*, **126**, 241 (2005)
324. E.J.Ashford, V.Naldi, R.O'Dell, N.C.Billingham, S.P.Armes. *Chem. Commun.*, 1285 (1999)
325. A.R.Siedle, W.M.Lamanna, R.A.Newmark, J.Stevens, D.E.Richardson, M.Ryan. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 215 (1993)
326. T.C.Chung, W.Janvikul, H.L.Lu. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705 (1996)
327. T.C.Chung, H.L.Lu, W.Janvikul. *Polymer*, **38**, 1495 (1997)
328. T.C.Chung, H.L.Lu. *J. Mol. Catal. A*, **115**, 115 (1997)
329. B.Lu, T.C.Chung. *Macromolecules*, **31**, 5943 (1998)
330. R.Mulhaupt, T.Duschek, B.Rieger. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48–49**, 317 (1991)
331. S.Sosnowski, S.Slomkowski, S.Penczek, Z.Florjanczyk. *Macromol. Chem.*, **192**, 1457 (1991)
332. R.Mulhaupt, T.Duschek, D.Fischer, S.Setz. *Polym. Adv. Technol.*, **4**, 439 (1993)
333. T.Shiono, Y.Akino, K.Soga. *Macromolecules*, **27**, 6229 (1994)
334. G.Xu, T.C.Chung. *Macromolecules*, **32**, 8689 (1999)
335. G.Xu, T.C.Chung. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6763 (1999)
336. G.Xu, J.Y.Dong, T.C.Chung. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **41**, 1926 (2000)
337. T.C.Chung, J.Y.Dong. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4871 (2001)
338. K.T.Lim, S.E.Webber, K.P.Johnston. *Macromolecules*, **32**, 2811 (1999)
339. M.Z.Yates, G.Li, J.J.Shim, S.Maniar, K.P.Johnston, K.T.Lim, S.Webber. *Macromolecules*, **32**, 1018 (1999)
340. P.A.Psathas, S.R.P.Da Rocha Jr., C.T.Lee, K.P.Johnston, K.T.Lim, S.Webber. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2655 (2000)

341. S.Perrier, C.Barner-Kowollik, J.F.Quinn, P.Vana, T.P.Davis. *Macromolecules*, **35**, 8300 (2002)
342. K.Huan, L.Bes, D.M.Haddleton, E.Khosdel. *J. Polym. Sci., Part A*, **39**, 1833 (2001)
343. Л.А.Смирнова, Ю.Д.Семчиков, Н.А.Андриянова, Н.В.Пастухова, С.Д.Зайцев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **45**, 1359 (2003)
344. Т.Мейсон. *Химия и ультразвук*. Мир, Москва, 1993
345. A.Gadkari, J.P.Kennedy. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **44**, 19 (1989)
346. S.Nemes, J.P.Kennedy. *J. Macromol. Sci., Part A*, **28**, 311 (1991)
347. T.Kitayama, T.Nishiura, K.Hatada. *Polym. Bull. (Berlin)*, **26**, 513 (1991)
348. J.P.Kennedy, J.L.Price. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **64** (1991)
349. J.P.Kennedy, J.L.Price, K.Koshimura. *Macromolecules*, **24**, 6567 (1991)
350. Q.Liu, M.Konas, R.M.Davis, J.S.Riffle. *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 1709 (1993)
351. J.Ruth, C.Moore, W.J.Brittain, J.Si, J.P.Kennedy. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **34**, 479 (1993)
352. R.Nomura, M.Narita, T.Endo. *Macromolecules*, **27**, 4853 (1994)
353. R.Nomura, M.Narita, T.Endo. *Macromolecules*, **28**, 86 (1995)
354. J.Feldthusen, B.Ivan, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **30**, 6989 (1997)
355. J.Feldthusen, B.Ivan, A.H.E.Müller. In *Functional Polymers. (ACS Symp. Ser. Vol. 704)*. (Eds B.M.Novak, A.O.Patil, D.N.Schultz). ACS, Washington, DC, 1998. P. 121
356. J.Feldthusen, B.Ivan, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **31**, 578 (1998)
357. I.Q.Li, B.A.Howell, M.T.Dineen, P.E.Kastl, J.W.Lyons, D.M.Meunier, P.B.Smith, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **30**, 5195 (1997)
358. S.Kobatake, H.J.Harwood, R.P.Quirk, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **30**, 4238 (1997)
359. S.Kobatake, H.J.Harwood, R.P.Quirk, D.B.Priddy. *Macromolecules*, **31**, 3735 (1998)
360. J.-D.Tong, S.Ni, M.A.Winnik. *Macromolecules*, **33**, 1482 (2000)
361. A.Ramakrishnan, R.Dhamodharan. *J. Macromol. Sci., Part A*, **37**, 621 (2000)
362. Q.Zhang, E.E.Remsen, K.L.Wooley. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3642 (2000)
363. M.Bednarek, T.Biedron, P.Kubisa. *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 59 (1999)
364. J.Pyun, S.Jia, T.Kowalewski, K.Matyjaszewski. *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 411 (2004)
365. S.Coca, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 2808 (1997)
366. O.Nuyken, H.Kroner, S.Aechtner. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 671 (1988)
367. O.Nuyken, H.Kroner, S.Aechtner. *Polym. Bull. (Berlin)*, **24**, 513 (1990)
368. X.Chen, B.Ivan, J.Kops, W.Batsberg. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 585 (1998)
369. Z.Fang, J.P.Kennedy. *J. Polym. Sci., Part A*, **40**, 3662 (2002)
370. Z.Fang, S.Wang, S.Q.Wang, J.P.Kennedy. *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1516 (2003)
371. R.Puts, D.Sogah. *Macromolecules*, **30**, 7050 (1997)
372. D.Sogah, R.Puts, A.Trimble, O.Scherman. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 731 (1997)
373. M.Weimer, O.Scherman, D.Sogah. *Macromolecules*, **31**, 8425 (1998)
374. C.Hawker, J.Hedrick, E.Malmström, M.Trollsas, D.Mecerreyes, G.Moineau, P.Dubois, R.Jérôme. *Macromolecules*, **31**, 213 (1998)
375. R.S.Velichkova, D.C.Christova. *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 819 (1995)
376. S.Kobayashi. *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990)
377. T.G.Gant, A.I.Meyers. *Tetrahedron*, **50**, 2297 (1994)
378. S.Baileau. In *Comprehensive Polymer Chemistry*. (Ed. G.Allen). Pergamon, New York, 1989. Ch. 12
379. C.J.Hawker. *Trends Polym. Sci.*, **4**, 183 (1996)
380. Т.М.Бирштейн, В.М.Амосков. *Высокомол. соединения. Сер. С*, **42**, 2286 (2000)
381. R.J.Spontak, P.Alexandridis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 140 (1999)
382. I.W.Hamley, V.Castelletto. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 909 (2004)
383. T.Zheltonozhskaya, O.Demchenko, I.Rakovich, J.-M.Guenet, V.G.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **203**, 173 (2003)
384. Т.Б.Желтоножская, Н.Е.Загданская, О.В.Демченко, Л.Н.Момот, Н.М.Пермякова, В.Г.Сыромятников, Л.Р.Куницкая. *Успехи химии*, **73**, 877 (2004)
385. И.М.Паписов. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **39**, 562 (1997)
386. P.Aravindakshan, A.Bhatt, V.G.Kumar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 397 (1997)
387. Н.Е.Загданская, Т.Б.Желтоножская, В.Г.Сыромятников. *Вопросы химии хим. технол.*, **3**, 53 (2002)
388. N.Permyakova, S.Fedorchuk, T.Zheltonozhskaya, N.Zagdanskaya, V.Syromyatnikov. In *Scientific Conference Reviews of the IVth Ukrainian-Polish Scientific Conference «The Polymers of Special Application»*. Dnepropetrovsk, Ukraine, 2006. P. 25
389. Н.М.Пермякова, С.В.Федорчук, Т.Б.Желтоножская, Н.Е.Загданская, В.Г.Сыромятников. *Вопросы химии хим. технол.*, **8**, (2007) (в печати)
390. L.N.Momot, T.B.Zheltonozhskaya, N.M.Permyakova, S.V.Fedorchuk, V.G.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **222**, 209 (2005)
391. N.M.Permyakova, T.B.Zheltonozhskaya, V.V.Shilov, N.E.Zagdanskaya, L.N.Momot, V.G.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **222**, 135 (2005)
392. И.М.Паписов, В.А.Кабанов, Е.Осада, М.Лескано Брито, Ж.Реймонт, А.Н.Гвоздецкий. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **14**, 2462 (1972)
393. T.S.C.Pai, C.Barner-Kowollik, T.P.Davis, M.H.Stenzel. *Polymer*, **45**, 4383 (2004)

PROCESSES FOR PREPARATION OF LINEAR BLOCK COPOLYMERS

T.B.Zheltonozhskaya, S.V.Fedorchuk, V.G.Syromyatnikov

*Department of Chemistry, Kiev National Taras Shevchenko University
64, Ul. Vladimirskaya, 01033 Kiev, Ukraine, Fax +38(044)239–3100*

The advantages and disadvantages of the modern methods for synthesis of linear block copolymers using both identical and different mechanisms of monomer polymerisation are considered. The attention is focused on the preparation of block copolymers with a controlled molecular structure and narrow molecular-weight distribution. The matrix effects that appear in block copolymerisation due to chemical complementarity of the blocks are considered.

Bibliography — 393 references.

Received 31st January 2007