

Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи

Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, факс (831)465–8162

Систематизированы и обобщены литературные данные по контролируемому синтезу макромолекул с использованием в качестве регуляторов роста полимерной цепи нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в процессе полимеризации (*in situ*). Особое внимание уделено механизму контроля роста полимерной цепи при радикальной гомополимеризации в условиях обратимого ингибирования, а также влиянию строения предшественников и регулирующих добавок на кинетику полимеризации мономеров разной природы и молекулярно-массовые характеристики получаемых высокомолекулярных соединений. Рассмотрены основные методы генерирования стабильных нитроксильных радикалов непосредственно в процессе полимеризации. Оценены перспективы развития и практического применения указанных подходов для синтеза новых полимерных материалов.

Библиография — 238 ссылок.

Оглавление

I. Введение	579
II. Основные способы генерирования стабильных радикалов <i>in situ</i>	580
III. Высокомолекулярные нитроксильные радикалы как регуляторы радикальной полимеризации	580
IV. Азотсодержащие соединения как предшественники низкомолекулярных стабильных нитроксильных радикалов — регуляторов роста цепи	600
V. Заключение	610

I. Введение

Производство полимеров является одной из наиболее быстро развивающихся отраслей химической промышленности. В связи с этим совершенствование методов получения полимерных материалов, а также поиск эффективных путей контроля и управления процессом роста цепи с целью последующего синтеза макромолекул с заданным комплексом свойств относятся к числу ключевых задач химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Возможный путь решения сформулированной выше задачи связан с наиболее динамично развиваемой в последние годы концепцией контролируемой («псевдоживой») радикальной полимеризации (КРП), которая открывает

широкие, а подчас и уникальные перспективы для управления ростом полимерной цепи в условиях радикального иницирования. Свое название «псевдоживая» (или «квази-живая») КРП получила по аналогии с похожим процессом «живой» анионной полимеризации, открытым М.Шварцем.^{1,2} Данный метод позволяет проводить синтез макромолекул сложной архитектуры, тем самым решая многие проблемы макромолекулярного дизайна. В частности, методами КРП можно контролировать топологию полимеров (гребнеобразные, звездообразные и дендритные высокомолекулярные соединения), целенаправленно формировать композиционную структуру (статистические, градиентные и блок-сополимеры), осуществлять функционализацию полимерных материалов (введение в макромолекулы строго определенных концевых или боковых функциональных групп), а также получать наноструктурированные полимерные материалы.

Последние два десятилетия ознаменованы стремительным развитием указанной области исследований. В настоящее время методы и подходы КРП достаточно быстро модернизируются и совершенствуются, что наглядно отражается в исключительно большом числе оригинальных и обзорных публикаций по этой теме в отечественной и зарубежной литературе.^{3–20}

Ключевым принципом КРП является установление динамического равновесия между «спящим» и «активным» состояниями радикалов роста путем введения в систему

Е.В.Колякина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ химии ННГУ. Телефон: (831)433–2700, e-mail: kelen@ichem.unn.ru

Область научных интересов: контролируемый синтез гомо- и сополимеров в условиях радикального иницирования.

Д.Ф.Гришин. Член-корреспондент РАН, директор того же института. Телефон: (831)465–8162, e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Область научных интересов: радикальная полимеризация, элементоорганические соединения.

Дата поступления 27 января 2009 г.

функциональных добавок. В отличие от классических радикальных процессов в данном случае должна исключаться необратимая гибель радикалов роста в результате бимолекулярных реакций диспропорционирования или рекомбинации двух растущих макрорадикалов.

В зависимости от природы применяемых добавок — регуляторов роста цепи — возможна реализация различных механизмов активации–деактивации растущей цепи. Традиционно выделяют три ключевых типа КРП:^{3–19} полимеризация с использованием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization, SFRP), полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), полимеризация с вырожденной передачей цепи (Degenerative Transfer Processes, DTP).

II. Основные способы генерирования стабильных радикалов *in situ*

Среди перечисленных способов проведения КРП особое место занимают методы с участием стабильных радикалов. Актуальность данного направления обусловлена прежде всего тем, что варьирование строения устойчивых радикалов открывает перспективы для получения макромолекул с заданными свойствами по механизму SFRP.

В целом в зависимости от способа генерирования стабильных радикалов процессы SFRP можно подразделить на два основных типа:

- 1) использование стабильных радикалов, вводимых в полимеризационную систему извне (т.е. применение стабильных радикалов, получаемых *ex situ*);
- 2) генерирование стабильных радикалов, регуляторов роста цепи, непосредственно в полимеризационной системе в процессе синтеза макромолекул (*in situ*).

В настоящее время наиболее изучены процессы первого типа, анализу которых посвящена не одна сотня статей и ряд обзоров.^{3–6, 8–10, 13, 14} Вместе с тем активно развиваемые в последние годы направления SFRP в значительной мере ориентированы на использование второго подхода. Такой выбор обусловлен доступностью и низкой себестоимостью применяемых для этих целей предшественников, которыми, как правило, являются устойчивые органические (реже неорганические) соединения, а также методической простотой реализации данного подхода и относительно высокой эффективностью соответствующих процессов КРП.

В целом следует выделить несколько основных способов формирования стабильных радикалов *in situ*:

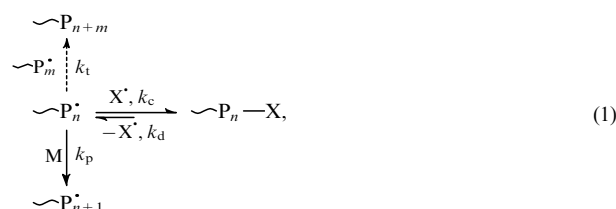
- 1) получение стабильных радикалов непосредственно в результате гомолитического разрыва относительно лабильной ковалентной связи в органических соединениях, т.е. путем мономолекулярной реакции, происходящей вследствие поглощения энергии при нагревании, УФ-облучении и других воздействиях на молекулы (например, использование различных типов инициаторов и алкоксиаминов);
- 2) образование стабильных радикалов в результате гомолитического распада молекулы, индуцированного другой реакционноспособной частицей (примером могут служить гидроксиламины, фенолы и металлосодержащие соединения);
- 3) генерирование стабильных радикалов посредством захвата свободных радикалов «спиновыми ловушками» различного строения (например, нитронами, нитрозо- и нитросоединениями, оксидом азота, пространственно затрудненными хинонами и др.);
- 4) получение устойчивых радикалов в ходе окислительно-восстановительных процессов в полимеризационной систе-

ме; примерами могут служить окисление соединений с атомом азота в относительно низкой степени окисления (аминов, гидросиламинов); использование бинарных систем на основе гидрокситриазенов и окислителей (оксидов свинца или серебра, органических окислителей); восстановление азотсодержащих соединений (нитросоединений, нитрилов и др.).

Следует отметить, что несмотря на определенное сходство способов формирования стабильных радикалов наблюдаются существенные различия и особенности процессов полимеризации с их участием, которые обусловлены природой применяемой добавки. В связи с этим систематика литературных данных о применении активных добавок в контролируемом синтезе полимеров в настоящем обзоре основана на строении предшественников и стабильных радикалов.

III. Высокмолекулярные нитроксильные радикалы как регуляторы радикальной полимеризации

В основе механизма SFRP лежит обратимое взаимодействие радикалов роста со стабильными радикалами, которое можно представить следующей схемой:^{3–19}



Здесь $\sim P_n^\bullet$ — полимерный радикал; $X^\bullet$ — стабильный радикал; M — мономер; k_c, k_d, k_p, k_t — константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста цепи и обрыва цепи соответственно.

В качестве акцепторов макрорадикалов используют широкий круг добавок, в частности стабильные радикалы различных типов (нитроксильные, вердазильные, триазолильные, арилазоксильные, бороксильные, металлоорганические и др.). Наиболее подробно изучены нитроксильные радикалы (данный тип полимеризации в англоязычной литературе называют Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMRP), что объясняется коммерческой доступностью реагентов, в том числе 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) и его аналогов, а также ряда других нитроксильных радикалов различного строения.

Трудности практического применения NMRP связаны с рядом ее существенных недостатков. Среди них низкая скорость процесса, реализация механизма контроля роста цепи, как правило, только в высокотемпературном режиме; проблема совместимости регулирующих добавок с мономерами, относительно высокая стоимость регулирующих агентов и др. Поэтому развитие новых подходов, позволяющих решить перечисленные проблемы, представляет несомненный интерес и весьма актуально.

С середины 90-х гг. прошлого века активно развивается новое направление, заключающееся в проведении КРП в присутствии различных предшественников регуляторов роста цепи. В качестве таковых используются хорошо известные и коммерчески доступные соединения: нитроны, нитрозо-соединения, гидроксиламины, амины, гидрокситриазены, а также нитрит натрия, оксиды азота и др. Следует отметить,

что на протяжении ряда лет многие из этих соединений были известны лишь как ингибиторы процессов радикальной полимеризации,^{21–28} и только в последние годы им было найдено новое применение в качестве эффективных регуляторов не только обрыва, но и роста цепи.

Об актуальности и значимости нового и активно развиваемого научного направления — управления ростом полимерной цепи стабильными радикалами, образующимися *in situ*, — свидетельствует большой интерес, проявляемый к указанной проблеме различными исследовательскими группами как в России, так и за рубежом.^{7, 8, 17, 18}

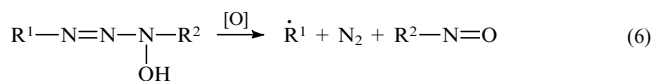
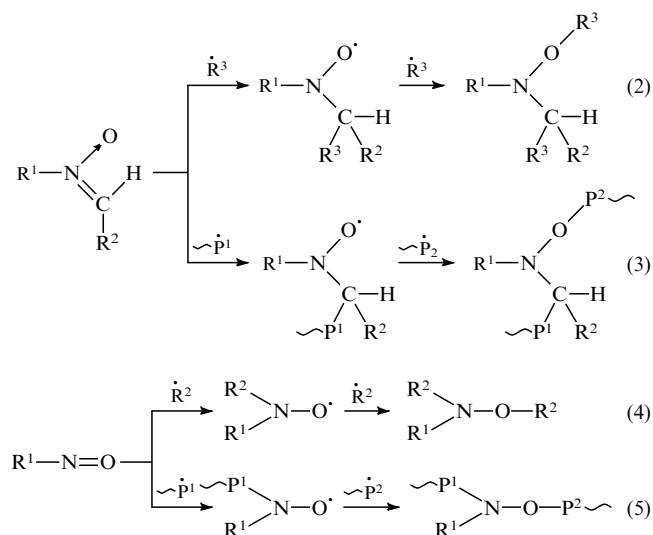
Основные пути формирования нитроксильных радикалов из различных предшественников представлены реакциями (2)–(10).

Реакции (2)–(5) — это захват короткоживущих радикалов спиновыми ловушками (нитронами или нитрозосоединениями). В зависимости от условий проведения процесса возможно получение либо низкомолекулярных (реакции (2), (4)), либо высокомолекулярных нитроксидов (реакции (3), (5)), а также соответствующих алкоксиаминов.

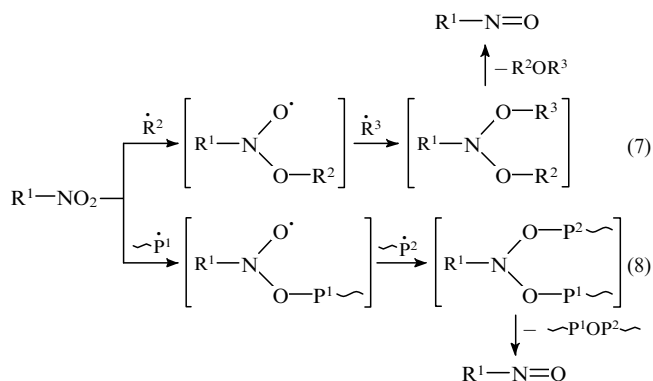
Другой способ генерирования нитроксильных радикалов и алкоксиаминов *in situ* состоит в окислении *N*-гидрокситриазенов до соответствующих нитрозосоединений путем одноэлектронного переноса (реакция (6)). Последние способны к дальнейшему взаимодействию с образованием спин-аддуктов (реакции (4) и (5)). В отличие от нитронов и нитрозосоединений системы окситриазен–окислитель являются оригинальными бифункциональными инициаторами. При распаде гидрокситриазенов образуются не только нитрозосоединения, способные регулировать рост цепи, но и активные радикалы, инициирующие полимеризацию.

Еще один метод получения нитроксильных радикалов — восстановление нитрозосоединений (реакции (7), (8)). Однако он ведет к образованию большого числа компонентов, которые могут сами взаимодействовать с активными растущими радикалами, увеличивая число нежелательных побочных реакций.

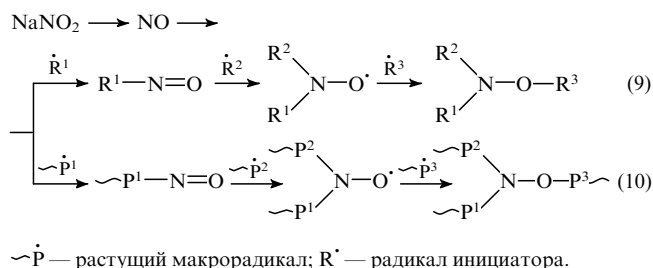
Четырехстадийный путь синтеза алкоксиаминов из нитрита натрия представлен реакциями (9), (10). На первой стадии нитрит натрия восстанавливается до оксида азота — парамагнитной молекулы, способной улавливать активные радикалы, в том числе и макромолекулярные, с образованием нитрозосоединений. Аналогичным образом происходит синтез алкоксиаминов и при использовании смеси оксида и диоксида азота.



(и далее управление ростом цепи по реакциям (4), (5)).



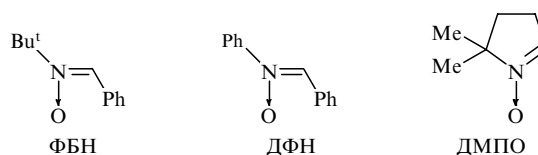
(и далее рост цепи по реакциям (4), (5)).



В зависимости от условий проведения данных процессов могут образовываться низкомолекулярные или высокомолекулярные нитроксиды и алкоксиамины.

1. Использование нитронов в качестве источников стабильных нитроксильных радикалов

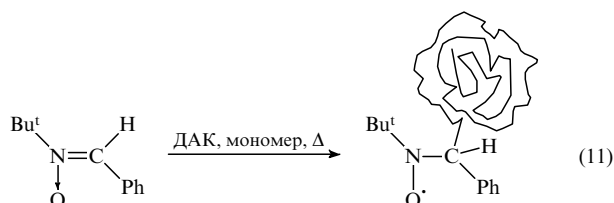
В органической химии нитроны наиболее известны в качестве «спиновых ловушек» и обычно применяются для фиксации короткоживущих радикалов в целях их последующей идентификации методом ЭПР.²⁹ Эти соединения являются эффективными акцепторами свободных радикалов, в том числе макрорадикалов, образующихся в процессе роста полимерной цепи (соответствующие константы скоростей акцептирования обычно $\geq 1 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).²⁹ При избытке свободных радикалов роста возможно образование алкоксиаминов, которые в дальнейшем выступают в качестве эффективных регуляторов роста цепи. Ряд нитронов (*C*-фенил-*N*-трет-бутилнитрон (ФБН), *C*,*N*-дифенилнитрон (ДФН) и 5,5-диметилпирролин-1-оксид (ДМПО)) являются широко известными коммерческими продуктами.



Другие нитроны могут быть получены довольно простыми синтетическими методами.^{30, 31}

Первое сообщение³² об использовании соединений данного класса в качестве регуляторов роста полимерной цепи в КРП было опубликовано в 1998 г. В этой и последующей

работе³³ на примере полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии ФБН была предложена принципиально новая концепция формирования высокомолекулярных нитрокислых радикалов *in situ*. На первой стадии инициатор распадается с образованием активных радикалов, которые могут либо захватываться нитроном, присутствующим в системе, либо инициировать процесс полимеризации, приводящий к олигомерным радикалам роста. Высокомолекулярные нитрокислы появляются в результате акцептирования нитроном данных олигомерных радикалов.



ДНК — динитрил азоемасляной кислоты.

На втором этапе высокомолекулярные нитрокислы способны обратимо взаимодействовать с радикалами роста, образуя соответствующие алкоксиамины, как и в классической схеме КРП с участием низкомолекулярных нитрокислов и алкоксиаминов (см. механизм (1)).

На примере полимеризации ММА в присутствии ФБН оценено влияние природы инициаторов (ДНК и дициклогексилпероксидкарбоната (ЦПК)) на процесс образования высокомолекулярных нитрокислов и закономерности роста цепи.³⁴ Процесс полимеризации проводили при 50–65°C, т.е. в температурном интервале, максимально приближенном к условиям промышленного синтеза макромолекул. Оказалось, что при использовании обоих инициаторов наблюдаются идентичные закономерности роста цепи: подавление гель-эффекта, линейный рост молекулярной массы (ММ), смещение кривых молекулярно-массового распределения (ММР) в область больших ММ с ростом конверсии, меньшие значения коэффициентов полидисперсности по сравнению с процессом без добавки нитрона. В то же время следует отметить заметные различия во влиянии данных инициаторов на начальную скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров. Так, в случае ЦПК наблюдаются уменьшение начальной скорости полимеризации с увеличением концентрации добавки по сравнению с аналогичным процессом с участием ДНК и, напротив, увеличение коэффициента полидисперсности с ростом конверсии мономера (табл. 1). По мнению авторов, такое различие обусловлено рядом факторов, а именно разницей в константах скорости реакций нитрона с радикалами, образующимися при распаде указанных инициаторов, и олигомерными радикалами; соотношением констант скоростей акцептирования радикалов ловушкой и констант скоростей присоединения радикалов к кратной связи мономера; вкладом побочных реакций, обусловленным разницей в периодах полураспада инициаторов, а также возможным взаимодействием нитрона с пероксидным инициатором. Указанные побочные реакции могут составлять существенную конкуренцию основному направлению КРП, в связи с чем вклад КРП в общий процесс не всегда является определяющим. В действительности полидисперсность полиметилметакрилата (ПММА), синтезируемого в присутствии ФБН, при глубоких степенях конверсии превышает 1.5; в то же время низкомолекулярные алкоксиамины позволяют проводить

полимеризацию ММА с меньшей скоростью и при более высоких температурах, но получать полимеры с полидисперсностью 1.35.⁵⁵

В серии работ^{37, 38, 40, 41, 44–46, 56, 57} изучены закономерности полимеризации широкого круга мономеров в присутствии ФБН как источника стабильных радикалов и различных традиционных радикальных инициаторов. Показано, что КРП реализуется для ряда виниловых и (мет)акриловых мономеров: бутилметакрилата (БМА), бутилакрилата (БА),³⁷ октилметакрилата (ОМА), цетилметакрилата (ЦМА),³⁸ стирола (Ст),^{40, 41} акрилонитрила (АН),⁴¹ винилхлорида (ВХ),^{44, 45, 56} N-винилпирролидона (ВП).^{46, 57} Образование нитрокислых радикалов *in situ* во всех случаях было подтверждено методом ЭПР. На примере перечисленных систем показано, что ФБН и, соответственно, нитрокислые радикалы, образующиеся непосредственно в полимеризационной системе, являются эффективными регуляторами роста цепи при температурах, максимально приближенных к условиям промышленного синтеза макромолекул. Установлено, что при введении ФБН в указанные мономерные системы в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, наблюдаются основные признаки КРП, а именно:

- полимеризация виниловых и (мет)акриловых мономеров протекает без выраженного автоускорения; проведение полимеризации данных мономеров в присутствии высокомолекулярных нитрокислых радикалов, формирующихся *in situ*, в отличие от низкомолекулярных аналогов в большинстве случаев не оказывает существенного ингибирующего влияния на начальную скорость полимеризации и общую продолжительность процесса;

- характерен линейный рост среднечисленной и средневязкостной ММ синтезируемых полимеров с увеличением конверсии мономера. Зависимость ММ от конверсии в случае КРП с участием нитрокислов, генерируемых *in situ* в мономерной среде, отличается от процессов, проходящих в присутствии низкомолекулярных стабильных радикалов. Значение ММ не стремится к нулю при нулевой конверсии, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует средней ММ полимерного аддукта высокомолекулярного нитрокисла с радикалом роста. Данное значение ММ достигается от момента зарождения цепей до их обрыва путем захвата радикалов роста молекулой нитрона с образованием высокомолекулярного нитрокисла и последующей гибели другого радикала роста путем рекомбинации с высокомолекулярным нитрокислом;

- кривые ММР полимеров с ростом конверсии равномерно смещаются в область высоких ММ;

- коэффициенты полидисперсности образцов немного уменьшаются с увеличением степени превращения мономера. Коэффициент полидисперсности полимеров, синтезируемых в присутствии высокомолекулярных нитрокислых радикалов, несколько выше, чем аналогичное значение M_w/M_n в случае полимеризации с участием низкомолекулярных алкоксиаминов (см. табл. 1). Однако данный параметр существенно меньше, чем для полимеров, синтезированных в присутствии традиционных инициаторов в промышленных условиях без указанных добавок (коэффициент полидисперсности которых составляет 3–5);

- полимеры, полученные в присутствии ФБН, способны сами выступать в качестве макроинициаторов, что является прямым и наиболее важным доказательством реализации механизма КРП.^{45, 48, 57, 58}

Таблица 1. Основные показатели процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии алкоксиаминов, синтезированных из нитронов *in situ*.

Нитрон ^a	Алкокси-амин и условия его формирования ^b	Полимер ^c	Инициатор ^d	$T, ^\circ\text{C}$	Соотношение инициатор : нитрон	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Ссылки
ФБН	А	ПММА	ДАК	50	1:8	~1	2	309	1.8	32, 33
		ПММА	ДАК	50	1:8	~17	74	727	1.7	32, 33
		ПММА	ЦПК	50	1:4	~0.4	3	103	1.6	34
		ПММА	ЦПК	50	1:4	~8	82	302	2.5	34
		ПММА	ДАК	30 ^e	1:7	~7	61	121	2.2	35
		ПММА	БП	120	1:10	—	55	20	2.3	36
		ПБМА	ДАК	50	1:2	~25	79	6500 ^f	—	37
		ПОМА	ДАК	65	1:2	~6	75	740	1.8	38
		ПОМА	БП	100	1:2	~1	82	35	2.1	38
		ПЦМА	ДАК	65	1:2	~6	80	—	—	38
		ПБА	ДАК	65	1:0.2	~7	64	671	1.7	37
		ПБА	ДАК	85	0.5:1	~3	70	25	3.0	39
		ПС	ДАК	70	1:0.1	~9	80	45	1.5	40, 41
		ПС	БП	90	1:2	~96	94	82	1.6	42
		ПС	БП	120	1:0.7	~24	98	47	2.3	42
		ПС	ПА	90	—	~1	98	7	2.8	43
		ПВХ	ЦПК	50	1:0.1	~2	89	44	2.2	44, 45
		ПВП	ДАК	60	1:0.25	~20	60	69 ^f	—	46
		ПММА	ДАК	50	1:15	~12	81	2900 ^f	—	47
ДФН	А	ПММА	ДАК	50	1:15	~12	81	2900 ^f	—	47
1	А	ПС	ДАК	120	1:1.5	~5	78	13	2.4	48
2	А	ПС	ДАК	120	1:1.5	~46	67	9	3.0	48
3	А	ПС	ДАК	120	1:1.5	~40	99	6	1.5	49
4	В	ПБА	ДАК	130	1:1	~2.5	83	~7	2.0	50, 51
ФБН	В	ПС	Смесь пероксидов	120	—	~7.5	85	—	1.6	52
5	В (см. ^g)	ПС	БП	110	0.5:1	~25	50	60	1.25	53
	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~15	37	33	> 2	54
6	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~20	36	44	1.7	54
7	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~30	80	~23	1.35	54
8	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~25	60	~27	1.35	54
9	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~25	60	~23	1.35	54
10	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~25	70	~23	1.35	54
ФБН	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~25	56	20	1.3	54
		ПБА	ДАК	110	0.5:1	~7	80	~50	1.5	39
ДФН	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~15	26	8	> 4.5	54
ДМПО	С	ПС	ДАК	110	0.5:1	~30	22	~4	1.5	54

^a Строение нитронов см. в тексте. ^b А — высокомолекулярный, формируется *in situ* в одну стадию в среде мономера; В — олигомерный, формируется *in situ* в две стадии с первоначальным прогревом при более низкой температуре в среде мономера; С — низкомолекулярный, формируется *in situ* в две стадии с первоначальным прогревом при более низкой температуре в толуоле. ^c ПММА — полиметилметакрилат, ПБМА — полибутилметакрилат, ПОМА — полиоктилметакрилат, ПЦМА — полицетилметакрилат, ПБА — полибутилакрилат, ПС — полистирол, ПВХ — поливинилхлорид, ПВП — поливинилпирролидон. ^d БП — бензоилпероксид, ПА — персульфат аммония. ^e При облучении. ^f Средневязкостная ММ. ^g В данном случае алкоксиамины разного строения.

Достоинством предлагаемой системы является возможность проведения гомо- и сополимеризации широкого круга мономеров. В частности, реализация КРП возможна не только для стирола, но и для акриловых мономеров, что является весьма актуальной задачей химии полимеров последних десятилетий.^{5–10} Система на основе ФБН позволила реализовать сополимеризацию стирола и АН для азеотропного состава (60 мол.% Ст и 40 мол.% АН) при 70°C.⁴¹ Для синтезированных сополимеров значения коэффициентов полидисперсности в зависимости от концентрации и соотношения инициатора и регулирующей добавки изменяются в интервале 1.5–2.3. Указанные значения существенно меньше

аналогичных параметров сополимеров, полученных без регулятора роста цепи, для которых $M_w/M_n > 3.5$.

В ряде работ^{48, 57, 58} экспериментально подтверждена способность высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных *in situ* на основе ФБН, выступать в роли макроинициаторов. При проведении постполимеризации в качестве исходных макроинициаторов были исследованы полимеры полистирола (ПС), полученного в блоке при различном соотношении ФБН:инициатор в температурном интервале 70–120°C. Иницирующие полимеры выделяли при конверсии до 30%, при которой они имели наименьший коэффициент полидисперсности. В случае макроинициаторов, полу-

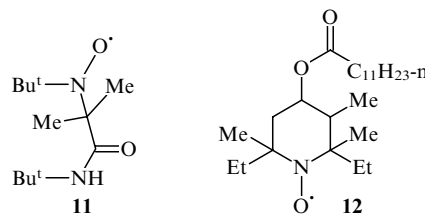
ченных в условиях, описанных в работах^{40,41}, кривые ММР продуктов реакции смещались в более высокомолекулярную область относительно кривых исходного полистирола. Данный факт свидетельствует о том, что ММ исходного полимера возрастает в результате реакции постполимеризации за счет «внедрения» новых звеньев мономера по лабильной связи алкоксиамина. Вместе с тем указанные кривые ММР постполимеров являются бимодальными, что свидетельствует о наличии определенной доли цепей, образующихся в условиях неконтролируемого процесса.

Возможность реинициирования полимеризации высокомолекулярными алкоксиаминами была также экспериментально подтверждена исследованиями по блок-сополимеризации.⁴⁸ Для блок-сополимеризации ПС с ММА использовали ПС с $M_n = 16\,800$, полученный в присутствии 0.8 мол.% ДАК и 0.08 мол.% ФБН при 70°C, т.е. в аналогичных условиях, что и в работах^{40,41}. Блок-сополимер ПС–ПММА после выделения был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и ГПХ. Кривые ММР образцов блок-сополимера с ростом конверсии смещаются в область больших молекулярных масс по отношению к исходному полимеру. При этом ММ блок-сополимера возрастает значительно по сравнению с исходным полимером. Так, при степени превращения ММА в блок-сополимер 60% M_n продукта ПС–ПММА составляет 740 000. Рассчитано количество активного («живого») и пассивного («мертвого») полимера в макроинициаторе. Показано, что основная масса цепей (~87%), входящих в состав макроинициатора, содержит в своем составе активные группы, реиницирующие процесс полимеризации и отвечающие за формирование пост- и блок-сополимеров.⁴⁸

Предложенный метод впервые позволил осуществить полимеризацию ВХ в присутствии ФБН как источника нитроксильных радикалов при оптимальной, с точки зрения технологического процесса, температуре (50°C).^{44,45,56} При полимеризации ВХ в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов, генерируемых *in situ*, наблюдаются основные закономерности КРП, в том числе линейный рост ММ с увеличением конверсии, что имеет принципиальное значение для подтверждения реализации механизма «псевдоживой» полимеризации в присутствии ФБН. Именно в случае роста полимерной цепи по «псевдоживому» механизму возможно последовательное наращивание молекулярной массы поливинилхлорида (ПВХ), в то время как при обычной полимеризации винилхлорида ММ полимера остается неизменной до глубоких степеней превращения мономера, что обусловлено высокими константами передачи цепи на мономер.⁵⁹ Индекс полидисперсности ПВХ изменяется незначительно и составляет 2.2 при глубокой конверсии (см. табл. 1).

Для доказательства механизма контроля радикальной полимеризации ВХ в присутствии ФБН была дополнительно проведена пост- и блок-сополимеризация ВХ.^{45,58} К образцам ПВХ, полученным в присутствии ФБН при конверсиях 52 и 58%, добавляли новую порцию ВХ, процесс проводили также при температуре 50°C. При этом значения M_n для постполимера возрастали и укладывались в продолжение линейной зависимости M_n от конверсии для ПВХ, полученного в присутствии ФБН. Аналогичным образом был проведен синтез блок-сополимеров ВХ с метилакрилатом.⁵⁸ Показано, что кривые ММР блок-сополимера, полученного после отделения его от гомополимеров, унимодальные и смещаются в область более высоких ММ относительно исходного гомополимера, что характерно для процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей.

Следует отметить, что до недавнего времени не имелось сведений относительно «псевдоживой» радикальной полимеризации с участием нитроксильных радикалов. Только после 2002 г. появились работы и патенты^{60–63} по суспензионной гомо- и сополимеризации ВХ при температурах 40–90°C и повышенном давлении в присутствии низкомолекулярных стабильных радикалов (ди-*трет*-бутилнитроксила (ДБН), а также радикалов **11** и **12**).



Установлено, что в отличие от обычной полимеризации ВХ, когда ММ сильно зависит от температуры и уменьшается с ее повышением, проведение КРП с участием нитроксильных радикалов позволяет получать ПВХ с достаточной высокой ММ при повышенных температурах. Полидисперсность ПВХ уменьшается с увеличением степени полимеризации, что указывает на контролируемый процесс. Осуществлена блок-сополимеризация ПВХ с различными мономерами (стиролом, БА, бутадиеном и др.), что также свидетельствует о наличии «живых» цепей в полученном полимере. Однако коэффициент полидисперсности в ходе блок-сополимеризации существенно возрастает и для большинства полимеров имеет значение > 2.5 .

Среди высокомолекулярных соединений особое место занимают водорастворимые полимеры, например поли(*N*-виниламиды), являющиеся моделями природных полимеров с амидной группой (белковых молекул). Один из полимеров этого типа, а именно поли(*N*-винилпирролидон) (ПВП), нашел широкое применение в различных областях науки, техники и особенно в медицине. С точки зрения требований, предъявляемых к ПВП медицинского назначения, наиболее приемлемым для его получения методом КРП является NMRP. Оказалось, что стабильные радикалы типа ТЕМПО при температурах выше 100°C не выступают в качестве обратимых ингибиторов полимеризации ВП.^{64,65} Тем не менее авторы данных работ отмечают, что при более низких температурах (60°C) в присутствии ТЕМПО после окончания индукционного периода в полимеризационной системе проявляется эффект вторичного ингибирования. Данный метод позволяет синтезировать ПВП с определенной ММ, несколько меньшей по сравнению с классической системой, однако полидисперсность ПВП, синтезированного в присутствии ТЕМПО, достаточно высока (3.2).

В работах^{46,57} разработана оригинальная методика контролируемого синтеза ПВП в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов, образующихся непосредственно в процессе полимеризации с участием ФБН. Данный метод позволяет синтезировать ПВП с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками во всем интервале степеней конверсии. Известно, что особенностью радикальной полимеризации ВП является высокая активность мономера в реакции передачи цепи.⁶⁶ Из-за этого при обычном иницировании ММ полимера мало зависит от конверсии вплоть до глубоких степеней превращения. Для ПВП, синтезированного с добавкой ФБН, средневязкостная ММ с конверсией возрастает в 60 раз. Кроме того, добавки нитрона существенно влияют на молекулярно-массовые характеристики

ПВП: образуются более низкомолекулярные полимеры ($M_n \approx (1-6) \cdot 10^4$), чем в случае обычной (неконтролируемой) радикальной полимеризации ($M_n \approx (15-20) \cdot 10^4$). Следует отметить, что полимерные материалы именно с такой M_n наиболее востребованы медицинской промышленностью.^{67, 68}

Особенности влияния ФБН на кинетические закономерности сополимеризации ВП с ММА и ВП со стиролом, а также на молекулярно-массовые характеристики сополимеров были исследованы для молярных соотношений мономеров 50 : 50 и 80 : 20 соответственно.^{46, 69} Процесс сополимеризации проводили в массе при 60 и 80°C. Показано, что введение в полимеризационную систему ФБН приводит к линейному росту характеристической вязкости сополимеров ВП–ММА и ВП–Ст с увеличением конверсии. В случае сополимеров ВП и ММА, синтезированных в присутствии избытка ФБН (1.0 мол.%), характеристическая вязкость практически не изменяется с конверсией и остается постоянной на протяжении всего процесса. Кривые ММР сополимеров являются унимодальными в отличие от кривых для образцов, полученных в присутствии ДАК без ФБН; с увеличением продолжительности полимеризации максимумы кривых ММР последовательно сдвигаются в область более высоких M_n . Коэффициенты полидисперсности сополимеров несколько возрастают с повышением конверсии ($M_w/M_n = 1.8-2.0$), но при этом остаются значительно меньше коэффициентов полидисперсности сополимеров, синтезированных в присутствии ДАК без добавок ФБН ($M_w/M_n = 4.3$).

Для доказательства реализации «псевдоживого» механизма при сополимеризации ВП с ММА и ВП со стиролом в присутствии ФБН осуществлен синтез блок-сополимеров ПВП–ПС и ПС–ПВП.^{57, 69} В качестве макроинициаторов блок-сополимеризации использовали ПВП и ПС, полученные путем контролируемой полимеризации в присутствии ФБН и ДАК. Установлено, что кривые ММР выделенных продуктов блок-сополимеризации являются унимодальными и последовательно смещаются в более высокомолекулярную область по сравнению с исходным макроинициатором, что свидетельствует о возможности реинициирования радикалов роста в указанных условиях. Коэффициенты полидисперсности полученных блок-сополимеров ПВП–ПС и ПС–ПВП соответственно равны 2.1 и 1.4.

Как показано выше, применение высокомолекулярных нитроксидов, генерируемых *in situ*, позволило существенно снизить температуру контролируемого синтеза макромолекул по сравнению с аналогичными системами на основе ТЕМПО и его низкомолекулярных аналогов, что имеет исключительно важное практическое значение. Однако «плата» за этот выигрыш состоит в некотором увеличении коэффициентов полидисперсности синтезированных полимеров. Это значительный недостаток исследуемых процессов с точки зрения классической радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей.

С целью расширения температурного интервала, в котором возможно осуществление контроля роста полимерной цепи с использованием спиновых ловушек, был разработан новый эффективный метод управления ростом полимерной цепи в условиях радикального фотоиницирования.³⁵ Исследована полимеризация ММА под воздействием УФ-света ближнего диапазона (УФ-А, $\lambda_{\max} = 365$ нм) в присутствии ДАК как фотоинициатора при 30°C. В качестве источника нитроксильных спин-аддуктов был выбран ФБН, у которого

отсутствует полоса поглощения при 365 нм ($\lambda_{\max} = 295$ нм в бензоле²⁹).

Проведение полимеризации в присутствии ФБН в условиях фотоиницирования, как и в случае термического инициирования, приводит к заметному уменьшению автоускорения процесса. Обнаружено, что при концентрации нитрона на уровне 0.7 мол.% гель-эффект практически отсутствует; вместе с тем, как и при термическом инициировании, ФБН не оказывает существенного влияния на общую продолжительность процесса полимеризации.

В присутствии ФБН в условиях фотоиницирования наблюдается линейное возрастание M_n с конверсией. Последовательное увеличение концентрации ФБН в системе приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера. Установлено, что при концентрации ФБН > 0.7 мол.% кривые ММР образцов являются унимодальными. В начале процесса коэффициент полидисперсности полимера относительно высок, с ростом степени конверсии он уменьшается.³⁵ Даже при глубокой конверсии полидисперсность получаемых образцов (см. табл. 1) все же несколько больше, чем аналогичный параметр образцов ПММА, синтезированных в присутствии ФБН при термоинициировании ($M_w/M_n \approx 1.8$),^{32, 33} но существенно ниже, чем при проведении синтеза ПММА в тех же условиях без добавки нитрона (4.0).

Разработанный подход к формированию высокомолекулярных нитроксидов и алкоксиаминов *in situ* в дальнейшем был испытан в процессах эмульсионной полимеризации.^{43, 48} Полимеризация в дисперсных средах характеризуется наличием как минимум двух фаз, что приводит к некоторым особенностям ее протекания по сравнению с блочной полимеризацией и полимеризацией в растворе.⁷⁰ Показано, что введение ФБН уменьшает среднюю молекулярную массу ПС по сравнению с образцами, полученными без добавок. Кривые ММР образцов, синтезированных с использованием нитрона, унимодальные, при этом рост M_n наблюдается вплоть до предельных конверсий. Однако коэффициенты полидисперсности образцов остаются высокими и возрастают с увеличением конверсии мономера (см. табл. 1). Оптимальная температура для осуществления процесса полимеризации составляет 90°C. Реализация «псевдоживого» характера данного процесса была подтверждена проведением постполимеризации стирола с макроинициатором, полученным в эмульсии с использованием ФБН.^{48, 58}

Исследования полимеризации различных мономеров в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов на основе ФБН убедительно свидетельствуют о том, что природа мономера и растущего радикала влияет на условия осуществления механизма обратимого ингибирования.^{32–35, 37, 38, 40, 41, 43–46, 48, 56–58, 69} Установлено, что электронные и стерические характеристики высокомолекулярных нитроксидов играют основополагающую роль в обратимом процессе рекомбинации с радикалами роста. Вместе с тем значительное влияние на процесс равновесной диссоциации оказывает также и строение радикалов роста.

Так, в случае полимеризации метакриловых мономеров (ММА, БМА, ОМА, ЦМА), образующих объемные третичные радикалы роста, в присутствии ФБН наблюдается незначительный период индукции, а основные закономерности контролируемого механизма реализуются при концентрации ФБН, превышающей концентрацию ДАК. Полимеризация БА, стирола, ВХ, АН, ВП — мономеров, образующих вторичные растущие макрорадикалы, — при введении ФБН сопровождается существенным периодом

индукции, при этом контролируемый процесс реализуется при значительно меньших концентрациях добавки и в ряде случаев при более высокой температуре (см. табл. 1).^{32–34, 37, 38, 40, 41, 44–46, 56, 57, 69} Данные особенности можно объяснить рядом факторов. Во-первых, с термодинамической точки зрения, пространственно затрудненные третичные макрорадикалы образуют менее прочную, а значит, более лабильную, связь с нитроксильными радикалами как регуляторами роста (реакция (3)). В случае же полимеризации мономеров, генерирующих вторичные радикалы роста, связь в «высокомолекулярном» алкоксиамине более прочная и устойчивая к диссоциации. При этом в зависимости от природы мономера и радикала роста определенную роль играет сопряжение неспаренного электрона радикала, например, с ароматическим кольцом в случае растущего радикала стирола или карбонильной группой для акрилатов. Во-вторых, с кинетической точки зрения, строение нитроксильных радикалов и макрорадикалов роста также нередко оказывает преобладающее влияние на обратимость процесса рекомбинации. Пространственные и электронные характеристики нитроксильных и радикалов роста существенно влияют на константы скоростей рекомбинации данных радикалов и диспропорционирования соответствующих им алкоксиаминов.^{71–73} В-третьих, при образовании высокомолекулярных нитроксильных и алкоксиаминов *in situ* следует учитывать различие в константах скоростей захвата короткоживущих радикалов роста «спиновой ловушкой» (ФБН), которые для вторичных и третичных радикалов различаются почти на порядок.²⁹ Этим, вероятно, объясняется как появление большого индукционного периода, так и необходимость использования более низких концентраций нитрона как регулятора роста при полимеризации мономеров, образующих вторичные радикалы на стадии роста цепи, с целью формирования высокомолекулярных нитроксильных спин-аддуктов.

Следует отметить,⁷⁴ что в случае винилацетата (ВА) указанные выше признаки КРП, характерные для (мет)акриловых мономеров, стирола и ВХ, отсутствуют. «Спиновая ловушка» (ФБН) при 65°C действует как обычный ингибитор полимеризации. В начальный момент полимеризации наблюдается индукционный период, продолжительность которого пропорциональна концентрации ФБН. В дальнейшем процесс протекает с той же скоростью, что и при обычном инициаторе, причем вырождения гелевого эффекта в этом случае не происходит. Добавка ФБН не оказывает существенного регулирующего влияния на молекулярно-массовые характеристики поливинилацетата (ПВА) и лишь незначительно снижает его ММ. Коэффициент полидисперсности ПВА как при обычной радикальной полимеризации, так и в присутствии ФБН существенно возрастает с конверсией.

Контролируемый синтез ПВА не удалось осуществить даже при повышении температуры до 120°C. При соотношении инициатор:ФБН = 1:1 процесс полимеризации ВА при 120°C протекает с очень низкой скоростью: превращение мономера происходит всего на ~30% за 65 ч. Коэффициенты полидисперсности образцов резко возрастают с конверсией (до 4.4) и существенно превышают аналогичные параметры ПВА, полученного в присутствии ДАК без нитрона (при конверсии 72% $M_w/M_n = 3.3$). Кривые ММР полимера, синтезированного в присутствии ФБН, бимодальные, что дает основание предполагать реализацию двух механизмов роста цепи (традиционной радикальной полимеризации и ингибирования роста цепи нитроном). Вероятно, в результате взаимодействия радикала роста с нитроксильными обра-

зуется достаточно прочная связь $C-ON<$, и обратимого ингибирования не происходит. Следует отметить, что в литературе имеются лишь единичные данные о КРП винилацетата в присутствии агентов обратимой передачи цепи и алюминийорганических соединений.^{75, 76} Относительно реализации механизма «псевдоживых» цепей для полимеризации ВА в присутствии ТЕМПО или других нитроксильных радикалов достоверных данных не имеется. Однако не исключено, что наблюдаемые особенности полимеризации ВА связаны с высоким значением константы передачи цепи на этот мономер.⁷⁷

Одна из возможных причин высокой активности ФБН в качестве агента КРП — образование менее прочной (более лабильной, чем в случае ТЕМПО) связи между радикалом роста и высокомолекулярным нитроксильным (реакция (3)). К сожалению, возможности прямого экспериментального исследования растущей цепи в процессах «псевдоживой» радикальной полимеризации с участием высокомолекулярных нитроксильных весьма ограничены в техническом и методическом отношении.

В связи с этим в работе⁷⁴ подобные процессы исследованы современными методами квантовой химии. Изучены структура и энергетическая устойчивость лабильной связи между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксильным спин-аддуктом на основе ФБН. Кроме того, выявлены факторы, определяющие лабильность указанной связи. Оценено влияние стерических затруднений на энергию связи $C-ON<$ между радикалом метилметакрилата $Me_2C^*CO_2Me$ и нитроксильными радикалами, образованными в результате присоединения к ФБН алкильных радикалов различного строения. Установлено, что увеличение пространственных затруднений в алкильном радикале приводит к существенному уменьшению энергии и энтальпии разрыва связи $C-ON<$.

В случае высокомолекулярных нитроксильных энергия связи $C-ON<$ также существенно зависит от строения стабильного нитроксильного радикала.⁷⁴ Так, по данным квантово-химического моделирования, энергия связи $C-ON<$ между растущим макрорадикалом (мет)акриловых мономеров (ММА, БМА и ВА) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксидом (ТЕМОПО) в зависимости от строения макрорадикала имеет значение от 89 до 104 кДж·моль⁻¹ (табл. 2). Для тех же (мет)акриловых мономеров и высокомолекулярных нитроксильных спин-аддуктов, образующихся из ФБН (реакция (11)), энергия связи между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксильным составляет всего 43–74 кДж·моль⁻¹. Следовательно, при

Таблица 2. Энергии связи $C-ON<$ (кДж·моль⁻¹) в аддуктах макрорадикал–нитроксил [$\sim P_n \cdots A$], рассчитанные методом РМЗ (в скобках приведены результаты расчета по методу B3LYP/6-31G(d) с геометрией, найденной методом РМЗ).⁷⁴

Мономер в $\sim P_n$	A [*]		
	$\sim P_n - \underset{\text{Ph}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{O}^\bullet}{\underset{ }{\text{N}}} - \text{Bu}^t$	$\sim P_n - \underset{\text{O}^\bullet}{\underset{ }{\text{N}}} - \text{Bu}^t$	ТЕМОПО
ММА	40 (28)	47 (80)	64 (89)
БМА	40	57	66
БА	90 (74)	111 (123)	98 (104)
Ст	45 (64)	65 (110)	66 (128)
ВХ	96 (138)	123 (209)	107 (176)
ВА	114 (147)	126 (175)	116 (144)

полимеризации указанных мономеров в присутствии ФБН образуется менее прочная и, значит, более лабильная связь $C-ON<$, которая способна обратимо диссоциировать при более низкой температуре, чем связь в аддуктах с ТЕМПО и его аналогами.

Строение растущего макрорадикала оказывает непосредственное влияние на закономерности роста цепи в условиях «псевдоживой» радикальной полимеризации. Так, для пространственно затрудненных третичных радикалов ($\sim PMMA^*$ и $\sim PBMA^*$) энергия связи $C-ON<$ существенно ниже, чем для вторичных концевых радикалов ($\sim PBA^*$, $\sim PBX^*$ или $\sim PBA^*$) при использовании как ФБН, так и 2-метил-2-нитропропана (МНП) (см. табл. 2). В случае стирола энергия связи $C-ON<$ имеет промежуточное значение (по сравнению с вторичными акрилатными и третичными метакрилатными макрорадикалами), что связано с наличием в макрорадикале стирола бензольного кольца, влияющего на реакционную способность макрорадикала, а следовательно, и на лабильность связи $C-ON<$. Указанные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию влияния ФБН на закономерности роста цепи в условиях радикальной полимеризации^{32–35, 37, 38, 40, 41, 44–46, 56, 57, 69} и объясняют наблюдаемые различия в полимеризации (мет)акриловых мономеров и винилацетата. В частности, для ВА энергия связи $C-ON<$ и в случае ФБН, и в случае ТЕМПО значительно выше и составляет ~ 147 кДж·моль⁻¹ (см. табл. 2). Это достаточно высокий энергетический барьер. Не случайно ФБН не оказывает существенного влияния на закономерности роста цепи при радикальной полимеризации ВА.

При всех перечисленных выше достоинствах рассмотренные системы на основе ФБН имеют ряд серьезных недостатков по сравнению с низкомолекулярными алкоксиаминами. Следует отметить, что коэффициенты полидисперсности полимеров, получаемых в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов, как правило, имеют значения ≥ 1.5 . Кроме того, рост ММ полимеров с конверсией не столь ярко выражен, как в случае низкомолекулярных алкоксиаминов, хотя в данном случае видимый прирост ММ может «маскироваться» высокими значениями ММ самого высокомолекулярного алкоксиамина. Некоторое несоответствие предлагаемых систем «идеальным» критериям КРП может быть обусловлено недостаточно высокой концентрацией реиницируемых «живых» цепей и существенным вкладом процесса неконтролируемой радикальной полимеризации из-за присутствия в системе обычного радикального инициатора. Несомненно, что это приводит к нежелательному росту полидисперсности синтезируемых полимеров. Вместе с тем результаты по пост- и блок-сополимеризации с участием макромолекулярных нитроксидов подтверждают наличие «живых» цепей в рассмотренных системах.

Проведена^{36, 42} блочная полимеризация стирола с системой ФБН – бензоилпероксид (БП) при различных соотношениях компонентов (от 0.7 : 1 до 10 : 1) в температурном интервале 90–120°C. Авторы исследования предполагали, что такой подход должен оптимизировать условия проведения КРП. Поскольку при повышенных температурах период полураспада инициатора мал, за короткий промежуток времени можно разложить практически весь имеющийся инициатор и достаточно «быстро» синтезировать алкоксиамины. При пониженных температурах инициирование происходит во время всего процесса полимеризации и, соответственно, непрерывно создаются новые полимерные цепи, что приводит к уширению ММР. Действительно, установлено,

что ММ полистирола, синтезированного при введении ФБН как в избытке, так и в недостатке по отношению к инициатору, увеличивается линейно с превращением мономера. При этом в случае эквимольного соотношения ФБН : БП в системе формируются высокомолекулярные нитроксиды, содержащие в своем составе порядка 40 мономерных звеньев стирола. При 10-кратном избытке ФБН образующийся в начале реакции нитроксид включает в себя лишь единичные мономерные звенья. Однако полидисперсность образцов, полученных при 120°C, в среднем равна 2.1–2.3 (см. табл. 1). При 90°C в случае избытка ФБН полимеризация протекает несколько суток, при этом коэффициенты полидисперсности не превышают 1.6. Увеличение полидисперсности образцов с возрастанием температуры свидетельствует о существенном вкладе побочных процессов. В работах^{36, 42} оценено значение константы равновесия обратимой радикальной диссоциации (при 90°C $K \approx 4 \cdot 10^{-11}$ моль·л⁻¹, при 120°C $K \approx 4 \cdot 10^{-10}$ моль·л⁻¹). Эти значения на порядок выше, чем при «псевдоживой» полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО,¹³ что в конечном итоге определяет более высокую скорость полимеризации в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов.

Однако в выбранных условиях не удалось осуществить контролируемую полимеризацию бутилакрилата до глубоких конверсий. Процесс прекращается на 30%-ном превращении мономера в полимер.^{36, 42} В случае ММА³⁶ полимеризация с участием высокомолекулярного нитроксидов на основе ФБН в аналогичных условиях протекает до конверсии 55%, но гомополимер характеризуется полидисперсностью не ниже 2.3 (см. табл. 1).

С целью подтверждения «живого» характера полимеризации стирола с участием высокомолекулярных алкоксиаминов были проведены постполимеризация стирола, в которой роль макроинициатора играл ПС с $M_n = 12300$, и блок-сополимеризация с ВА. Показано, что блок-сополимеры Ст–ВА характеризуются широким бимодальным ММР.^{36, 42}

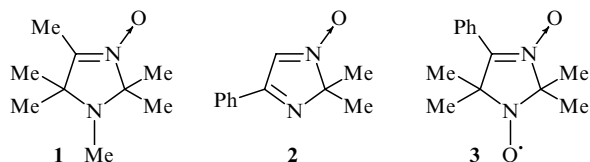
С участием макромолекулярных нитроксидов на основе ФБН в выбранных условиях также была осуществлена градиентная сополимеризация Ст–ВА^{36, 78} и статистическая сополимеризация Ст–ММА.³⁶ Установлено, что в случае сополимеризации Ст–ВА при десятикратном избытке ФБН выход сополимера составляет $\sim 30\%$. При уменьшении количества ФБН до трехкратного избытка конверсия повышается до 54%, но в обоих случаях данный подход приводит к образованию широкодисперсных сополимеров ($M_w/M_n = 2.2–3.0$). Значение эффективной константы равновесия при сополимеризации Ст–ВА, по данным работы³⁶, на 1.5 порядка выше, чем в реакции с ТЕМПО, при этом реализация процесса возможна при 100°C. Соплимеризация стирола с ММА³⁶ при 120°C в отличие от сополимеризации стирола с ВА протекает до глубокой конверсии (98%), характеризуется непрерывным ростом ММ сополимеров и сравнительно высокими коэффициентами полидисперсности ($M_w/M_n = 2.6$).

Определенные^{36, 79} значения K , а также энергии активации распада высокомолекулярного алкоксиамина на основе ФБН и ПС (116 кДж·моль⁻¹) свидетельствуют о возможности проведения процесса при более низких температурах, чем в случае ТЕМПО. Так, в работе⁸⁰ отмечалось, что снижение энергии активации диссоциации пространственно затрудненного низкомолекулярного алкоксиамина со 122 до 116 кДж·моль⁻¹ позволило провести полимеризацию стирола в режиме «живых» цепей при 70°C, т.е. в том же

температурном интервале, что и в случае высокомолекулярных нитроксильных радикалов на основе ФБН.

Закономерности, аналогичные описанным выше, обнаружены и для полимеризации виниловых мономеров в присутствии ДФН как источника стабильных нитроксильных радикалов.⁴⁷

В работах^{48, 49} проведен цикл исследований по использованию нитронов **1–3** имидазольного ряда в качестве источников высокомолекулярных нитроксильных радикалов — регуляторов роста цепи.

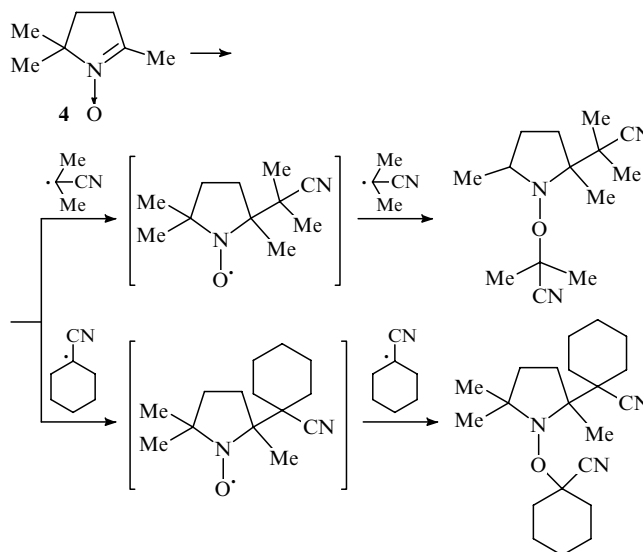


Соединения **1** и **2** могут генерировать высокомолекулярные нитроксилы путем присоединения активных радикалов роста. Соединение **3** представляет собой нитроксильный радикал, содержащий также нитронную группу, способную к взаимодействию с активными радикалами; при достаточно высоких константах скоростей захвата радикалов роста в системе могут образовываться бирадикалы, в том числе и высокомолекулярные, которые в дальнейшем будут участвовать в стадии роста цепи.

Закономерности полимеризации стирола в присутствии нитронов имидазольного ряда были изучены⁴⁸ при соотношении инициатор: нитрон = 1:1.5 в температурном интервале 70–120°C. Скорости полимеризации стирола в присутствии нитрона **2** и нитроксильного радикала **3** близки и значительно ниже, чем скорость полимеризации того же мономера с участием соединения **1** (при одинаковых температурах). При высоких температурах ММ полистирола, синтезированного в присутствии нитронов **1–3**, линейно зависит от степени превращения мономера. Однако при использовании нитронов **1** и **2** наблюдаются высокие коэффициенты полидисперсности образцов полимеров (~3) (см. табл. 1) и бимодальные кривые ММР. Образование двух мод может быть связано с разными механизмами зарождения и обрыва цепи на начальных этапах процесса и при глубокой конверсии, а также возможностью протекания побочных процессов в присутствии нитронов (о них речь пойдет ниже). Так, в работе⁸¹ установлено, что нитроны подобного типа являются достаточно слабыми акцепторами свободных радикалов и ингибиторами полимеризации, что особенно ярко выражается в случае полимеризации стирола в присутствии нитрона **1**. Наиболее результативным обратимым ингибитором полимеризации является соединение **3**, но следует полагать, что его эффективность обусловлена наличием в структуре нитроксильного радикала, а не нитронной группы, поскольку все основные закономерности полимеризации стирола в присутствии данного соединения практически аналогичны особенностям полимеризации виниловых мономеров с участием нитроксильных радикалов имидазольного ряда.^{48, 49, 82, 83} В целом циклические нитроны имидазольного ряда по сравнению с ациклическими нитронами менее эффективны в качестве регуляторов роста цепи.

Практически одновременно с рассмотренными работами российских ученых концепция КРП в присутствии нитроксильных, образующихся *in situ*, стала также развиваться швейцарскими исследователями.^{50, 51, 84} Авторы этих работ опробовали два оригинальных приема синтеза нитроксильных

радикалов на основе нитронов. Первый из них состоял в получении низкомолекулярных алкоксиаминов в результате прямого взаимодействия нитрона **4** и свободных радикалов, генерируемых классическими инициаторами (ДАК или 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрилом) (АЦГН)).



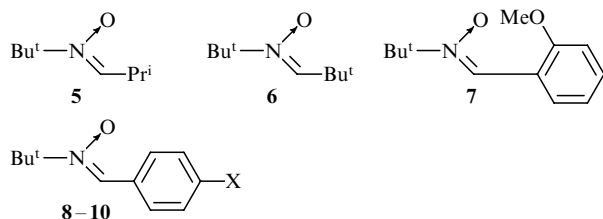
После очистки алкоксиамины использовались в качестве источников нитроксильных радикалов при гомополимеризации стирола и различных акрилатов, а также в статистической и блок-сополимеризации этих мономеров при температурах 100–145°C. Показано, что алкоксиамины подобного строения позволяют получать низкомолекулярные полимеры за достаточно короткий промежуток времени (1–6 ч) по сравнению с алкоксиаминами на основе ТЕМПО и других низкомолекулярных нитроксильных радикалов.^{50, 51, 84} Наблюдаются все основные закономерности «псевдоживой» радикальной полимеризации. Однако в данном случае значения коэффициентов полидисперсности полимеров варьируются в довольно широком интервале (для Ст $1.18 \leq M_w/M_n \leq 1.24$, для БА $1.59 \leq M_w/M_n \leq 2.1$).

По второму методу, предложенному швейцарскими учеными, синтез нитроксильных радикалов на основе нитронов проводили *in situ*. Однако в отличие от работ^{32–35, 37, 38, 40, 41, 44–46, 48, 56–58} синтез данных алкоксиаминов первоначально осуществляли при 60–80°C в течение непродолжительного времени (от 15 мин до 2 ч) либо непосредственно в среде мономера, либо при последовательном прибавлении мономера без выделения алкоксиамина. В результате в системе образовывались пространственно затрудненные алкоксиамины. Дальнейший синтез полимеров проводили при температуре 130°C. Установлено, что в присутствии предложенных пространственно затрудненных алкоксиаминов полимеризация БА протекает также гораздо быстрее, чем в присутствии алкоксиаминов, подобных ТЕМПО. Однако полидисперсность образцов оказалась выше, чем в случае низкомолекулярных алкоксиаминов подобного строения (см. табл. 1).^{50, 51}

Впоследствии японскими учеными был запатентован⁵² аналогичный способ полимеризации стирола в присутствии нитронов (главным образом ФБН) и смеси замещенных бензоилпероксидов. Как и в работах^{50, 51}, смесь пероксидного инициатора и ФБН со стиролом нагревали при 95°C в течение 3.5 ч. Сам процесс полимеризации осуществлялся

при температуре 120°C с высокими скоростями, при этом полидисперсность образцов ПС была достаточно высокой (см. табл. 1).

С целью улучшения молекулярно-массовых характеристик полимеров, полученных методом КРП с генерированием нитроксидов *in situ*, и детального выяснения различий механизмов формирования нитроксильных радикалов на основе нитронов в мономерной среде и в отсутствие мономера проведен комплекс соответствующих исследований.^{39, 53, 54, 85} На примере полимеризации стирола в присутствии нитрона **5** и ДАК показано, что применение одностадийного синтеза нитроксильных радикалов при высокой температуре (120°C) не позволяет реализовывать контролируемый процесс полимеризации.⁵³ При термическом иницировании в присутствии нитрона **5** образуется ПС с высокой молекулярной массой ($M_n = 310\,000$) и достаточно широким ММР ($M_w/M_n = 1.9$). Применение системы нитрон **5**–ДАК приводит к еще большей неоднородности полистирола по ММ ($M_n = 58\,000$, $M_w/M_n = 4.0$). Снижение температуры полимеризации до 85 или 76°C в случае системы нитрон **5**–ДАК позволяет снизить коэффициент полидисперсности ПС до 1.6, при этом процесс полимеризации осуществляется с достаточно высокой скоростью, однако не наблюдается значительного роста ММ с конверсией. Наилучшего контроля роста цепи удалось достичь, применяя двухстадийный прием, аналогичный описанному в работах^{50, 51, 84}. На примере системы нитрон **5**–БП при соотношении компонентов 1 : 0.5 первоначально была проведена «предреакция» в присутствии стирола при 85°C в течение 4 ч, при этом образования полимера не происходило. В дальнейшем полимеризацию проводили при 110°C.⁵³ Показано, что в результате первоначальной реакции только ~20% нитрона превращается в нитроксильные радикалы. После «предреакции» при 110°C наблюдался продолжительный индукционный период (~10 ч), наличие которого авторы объясняют образованием свободных нитроксильных радикалов во время «предреакции». Добавление свободнорадикального инициатора (ДАК) в конце «предреакции» позволило исключить индукционный период. В выбранных условиях получен узкодисперсный ПС (см. табл. 1). Однако, как и в работах^{32–34, 37, 38, 40, 41, 44, 45}, конкретная структура нитроксильных радикалов и алкоксиаминов, ответственных за контролируемый синтез макромолекул, не установлена.

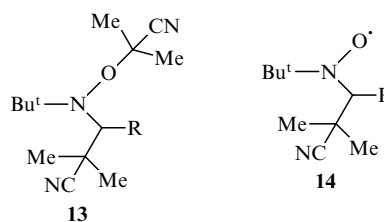


X = OMe (**8**), Cl (**9**), CF₃ (**10**).

С участием системы нитрон **5**–БП проведены систематические исследования сополимеризации стирола и АН (молярное соотношение 60 : 40, $M_n = 50\,000$, $M_w/M_n = 1.4$ при конверсии 45%), а также блок-сополимеров П(Ст–АН)–ПС ($M_n \approx 100\,000$, $M_w/M_n = 1.4$) (П(Ст–АН) — статистический сополимер стирола и АН).⁵³ Хотя эта система оказалась не столь эффективной для гомополимеризации БА и изопрена, блок-сополимеры на основе данных мономеров (ПС–ПБА,

ПС–ПИ; ПИ — полиизопрен) были успешно синтезированы.⁵³

В работе⁵⁴ исследована эффективность ряда систем нитрон–ДАК (с участием ФБН, ДФН, ДМПО, соединений **5–10**) в контролируемой радикальной полимеризации стирола. Чтобы исключить вклад неконтролируемого процесса полимеризации стирола, который наблюдается при применении двухстадийного подхода КРП *in situ*, и более детально изучить влияние строения нитрона на закономерности роста цепи, синтез алкоксиаминов проводили в толуоле. Стирол добавляли по окончании «предреакции» между нитроном и инициатором, полимеризацию проводили при 110°C. В этих условиях из нитронов **5–10** формировались алкоксиамины и нитроксильные радикалы со структурами **13** и **14** соответственно.



R = Prⁱ, Bu^t, 2-MeOC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄.

Систематические исследования полимеризации стирола в присутствии алкоксиаминов на основе выбранных нитронов показали, что наиболее эффективной является пара ФБН–ДАК (основные молекулярно-массовые характеристики ПС см. в табл. 1).⁵⁴ Введение в фенильную группу ФБН электронодонорных (нитроны **7, 8**) и электроакцепторных (нитроны **9, 10**) групп лишь незначительно влияет на кинетику полимеризации. При замене в нитроне фенильной группы у атома углерода на алкильную (Prⁱ, Bu^t) несколько ухудшаются основные параметры КРП. Наименее результативным среди рассматриваемых нитронов оказался ДФН. Во всех случаях экспериментальные ММ были намного выше, чем теоретически вычисленные значения. Показано, что в случае одностадийного способа проведения КРП *in situ* (одновременное нагревание смеси нитрон + инициатор + мономер) при высокой температуре (110°C) данные системы менее эффективны с точки зрения их влияния на коэффициенты полидисперсности.⁵⁴

Более подробно полимеризация стирола в присутствии пары ФБН–ДАК исследована в работе⁸⁵. Установлено, что молекулярно-массовые характеристики ПС зависят от концентрации алкоксиамина, полученного на первой стадии в результате «предреакции». Методом ЭПР подтверждено формирование нитроксильных радикалов определенной структуры (соединение **14**, R = Ph) в выбранных условиях ($g = 2.00549$, $a_N = 14.33$, $a_H = 3.13$ Гс).⁸⁵ Синтез полистирола изучен в температурном интервале 90–100°C, однако показано, что контролируемый процесс полимеризации в присутствии низкомолекулярных алкоксиаминов может осуществляться и при более низких температурах. Определены константа (K) равновесия между «спящим» и «активным» состоянием для низкомолекулярного алкоксиамина **13** (R = Ph), синтезированного в результате «предреакции» ФБН с ДАК при 85°C в толуоле, константа скорости диссоциации (k_d) данного алкоксиамина, константа скорости рекомбинации (k_c), а также энергия активации диссоциации

пространственно затрудненного алкоксиамина **13** ($R = Ph$), которая составила $\sim 125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁸⁵).

$T, ^\circ\text{C}$	$K, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_d, \text{с}^{-1}$	$k_c, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
90	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^6$
120	$2.3 \cdot 10^{-9}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^6$

Константы равновесия и скорости диссоциации для данного пространственно затрудненного амина оказались выше по сравнению с аналогичными параметрами для алкоксиаминов на основе ТЕМПО и других низкомолекулярных нитроксидов,¹³ в отличие от константы скорости рекомбинации, значение которой в случае введения пространственно затрудненных групп в структуру алкоксиамина понижается.

В совместной работе бельгийских и французских исследователей³⁹ проведена полимеризация БА в присутствии ФБН при использовании различных путей синтеза алкоксиаминов *in situ* (молекулярно-массовые характеристики синтезированного полибутилакрилата (ПБА) см. в табл. 1). Методом ЭПР установлено, что в случае формирования нитроксильных радикалов в среде мономера к ФБН, наряду с радикалами от инициатора, присоединяются радикалы роста. Это доказано на основе анализа значений констант сверхтонкого расщепления ($a_N = 14.67$, $a_H = 3.40$ Гс) и сравнения с алкоксиамином со структурой **13** ($R = Ph$), полученным из ФБН присоединением радикалов, образовавшихся при распаде ДАК (см. выше).³⁹ Для данной системы в среде БА также были определены основные кинетические параметры ($K = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_c = 1.2 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 110°C ; энергия диссоциации связи $\text{C}-\text{ON} < 122 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). «Псевдоживой» характер полимеризации БА доказали проведением постполимеризации (коэффициент полидисперсности для постполимера уменьшился до 1.35 по сравнению со значением 1.55 для макроинициатора). Проведен синтез блок-сополимеров ПБА–ПС с определенными молекулярно-массовыми характеристиками, однако в данном случае полидисперсность образцов оказалась несколько выше по сравнению с макроинициатором ($M_w/M_n = 1.7$).

В 2005 г. запатентован⁸⁶ способ контролируемой радикальной (со)полимеризации виниловых мономеров в присутствии нитронов, содержащих длинные алкильные группы (C_8-C_{36}). Синтез алкоксиаминов проводили в одну стадию; смесь нитрон + мономер + БП нагревали при 130°C в течение 24 ч. Данным методом был синтезирован высокомолекулярный ПС (ММ от 98 000 до 146 000), однако коэффициенты полидисперсности для ПС в указанном патенте не приведены. В присутствии нитронов, содержащих длинные алкильные заместители, были синтезированы блок-сополимеры ПС–ПБА, коэффициенты полидисперсности которых составили 2.3–2.6.

В работах^{87,88} предложен еще один способ контролируемого синтеза полимеров с использованием высокомолекулярных алкоксиаминов. Синтез высокомолекулярных алкоксиаминов проводили в низкотемпературном режиме ($20-60^\circ\text{C}$) непосредственно в среде мономеров (стирола, БА, *N*-изопропилакриламида). В качестве предшественников были использованы ФБН, *S*-фенил-*N*-метилнитрон и *S*-(4-бромфенил)-*N*-метилнитрон. Показано, что при варьировании соотношения нитрон : инициатор в интервале от 2 : 1 до 8 : 1 ММ алкоксиаминов уменьшается. При этом значения ММ данных соединений остаются постоянными во всем интервале превращений выбранных мономеров. Полученные

высокомолекулярные ПС-алкоксиамины ($M_w/M_n = 1.7$) далее использовали для синтеза постполимера стирола ($M_w/M_n = 2.2$) и блок-сополимера ПС–ПБА ($M_w/M_n = 2.3$) при 110°C .⁸⁷ На основании полученных данных рассчитаны константы акцептирования макро-радикалов исследуемыми нитронами в широком температурном интервале.⁸⁸

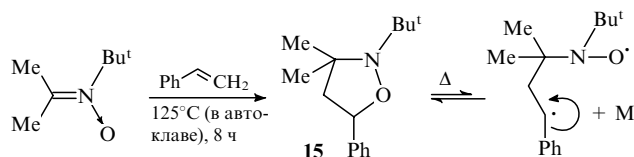
Таким образом, нитроны являются весьма перспективными регуляторами роста полимерной цепи. Они дают возможность проводить полимеризацию широкого круга мономеров без гелевого эффекта, позволяют линейно наращивать ММ полимеров с конверсией и осуществлять синтез ди- и три-блок-сополимеров в сравнительно мягких температурных условиях. Указанные особенности характерны именно для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей.

Вместе с тем необходимо отметить, что экспериментальные значения ММ полимеров, синтезированных в присутствии различных нитронов, как правило, выше теоретически рассчитанных параметров. Безусловно, при контроле роста цепи нитроксильными радикалами, образующимися *in situ* в результате взаимодействия нитронов с растущими радикалами, можно говорить лишь об определенной доле «псевдоживого» механизма, вносящей вклад в протекание процесса и характеристики полимера в целом. При проведении полимеризации в присутствии высокомолекулярных нитроксидов, как и в случае низкомолекулярных алкоксиаминов, наблюдается ряд побочных реакций: обычный бимолекулярный обрыв радикалов роста, диспропорционирование нитроксильных радикалов с образованием гидроксильных радикалов, вторичное каталитическое ингибирование.^{89–91} Кроме того, в системе могут протекать реакции, непосредственно связанные с разрушением структуры нитроксильных радикалов. Наиболее подробно такие реакции рассмотрены в недавнем обзоре.⁹² К подобным реакциям, которые выводят нитроксильные радикалы из «псевдоживого» равновесия, следует отнести окисление нитроксидов с образованием *N*-оксоаммониевых производных; разложение нитроксильных радикалов под действием высокой температуры и УФ-излучения; присоединение некоторых иминоксильных и производных от ТЕМПО радикалов к алкенам; обратное образование диамагнитных димеров нитроксильных радикалов и распад димеров по реакции диспропорционирования, а также ряд других процессов.

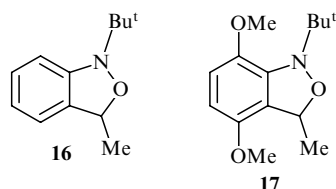
Следует отметить, что для нитронов в отличие от низкомолекулярных алкоксиаминов характерны также реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения по кратной связи мономера с формированием пятичленных гетероциклических соединений (изоксазолидинов) уже при $\sim 60^\circ\text{C}$.^{30,93,94} Данная реакция может вносить существенный вклад в процесс полимеризации. Изоксазолидины являются достаточно устойчивыми соединениями и могут быть выделены из реакционной смеси. Монозамещенные алкены (стирол, АН, акрилаты и изопрен) приводят к изоксазолидинам с заместителем в положении 5,⁹³ которые могут рассматриваться как циклические аналоги алкоксиаминов. Связь $\text{C}-\text{ON} <$ в изоксазолидинах лабильна при высокой температуре. В результате ее распада высвобождаются углеродцентрированный радикал, способный инициировать полимеризацию, и нитроксильная часть молекулы. Такая особенность изоксазолидинов позволяет использовать их в качестве регулирующих агентов КРП.

Действительно, запатентовано⁹⁵ применение изоксазолидинов как инициаторов-регуляторов радикальной полимеризации различных мономеров в температурном интервале $100-130^\circ\text{C}$. Так, изоксазолидин **15**, синтезированный из нит-

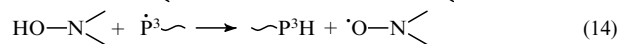
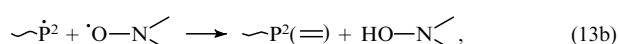
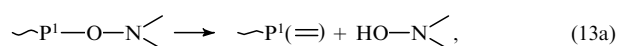
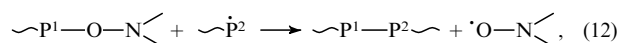
рона и стирола, применяли в радикальной полимеризации стирола и синтезе блок-сополимера ПС–П(Ст–АН) при температурах 110 и 125°C. При этом полимеризация до глубокой конверсии протекала за короткий промежуток времени (4.5–6 ч). К сожалению, конкретной информации относительно ММР образцов ПС, а также структуры и состава блок-сополимеров не приводится.



Этими же авторами исследована активность бенз-изоксазолидинов **16** и **17** в процессах синтеза ПС и ПС–П(Ст–АН). Получены полимеры с достаточно высокой ММ (> 100 000) за относительно короткий промежуток времени. Однако ММ образцов практически не зависела от степени превращения мономеров. Не исключено, что в одностадийных процессах полимеризации *in situ* в присутствии нитронов реакции образования изоксазолидинов будут вносить определенный вклад, особенно при повышенных температурах.



В то же время одним из необратимых процессов, приводящих к «мертвому» полимеру и ухудшению молекулярно-массовых характеристик образцов, является вторичное каталитическое ингибирование. Его механизм в присутствии нитроксильных радикалов при 60°C изучен в работах^{89–91}. Предполагались два возможных направления каталитического регенерирования нитроксильных радикалов: 1) посредством радикального замещения в результате реакции передачи цепи при взаимодействии алкоксиаминов с радикалом роста (реакция (12)); 2) путем первоначального внутримолекулярного диспропорционирования алкоксиамина (реакция (13a)) или межмолекулярного диспропорционирования между нитроксидом и активным радикалом (реакция (13b)) с образованием «мертвой» цепи и гидроксиламина с последующей передачей атома водорода от гидроксиламина и регенерацией нитроксила (реакция (14)).

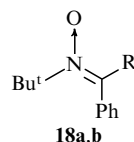


$\sim P(=)$ — полимер с двойной связью на конце цепи.

Однако до настоящего времени механизм вторичного ингибирования нельзя считать однозначно установленным. Так, механизм (12) был предложен⁸⁹ по аналогии с известными процессами цепного распада пероксидов. Возможность реализации механизма вторичного ингибирования с участием ТЕМПО по механизму, описываемому реак-

циями (13), (14), детально обсуждалась в обзоре⁸. В более поздней работе⁹⁶ проведена интерпретация кинетики «живой» радикальной полимеризации стирола в присутствии низкомолекулярного алкоксиамина на основе ТЕМПО при 120°C в рамках гипотезы вторичного ингибирования. Однако однозначной трактовки механизма полимеризации стирола в присутствии алкоксиаминов, образующихся *in situ*, при 100-кратном варьировании начальной концентрации ТЕМПО предложено не было.

Авторы работы⁹² на основе данных спектроскопии ЯМР ¹H установили, что заместитель у атома углерода нитронов (ФБН, **18a,b**) влияет на скорость их термического разложения в температурном интервале 70–110°C.



R = Et (a), Prⁱ (b).

Оказалось, что скорость разложения нитронов возрастает с увеличением стерических затруднений у заместителей R. Так, ФБН является термически стабильным соединением до 80°C. При дальнейшем увеличении температуры до 110°C он разлагается лишь в незначительной степени (на 8% за 2 ч). Аналогичная картина наблюдалась для нитрона **18a** с некоторым увеличением скорости разложения. В случае соединения **18b** происходил почти шестикратный рост степени разложения нитрона с ростом температуры. Так, при 110°C нитрон **18b** за 2 ч разлагается на 91%. С увеличением стерических препятствий в нитроне нарушается сопряжение бензольного кольца с π-системой и тем самым повышается возможность элиминирования Bu^t-группы с образованием оксима планарной конфигурации. Аналогичные закономерности наблюдаются и для нитроксильных радикалов сходного строения.⁹² Данные работы⁹² позволяют предположить возможность разложения при высоких температурах и высокомолекулярных нитроксидов, что приводит к существенному снижению их концентрации и, соответственно, к увеличению неконтролируемой составляющей радикальной полимеризации.

В целом перечисленные выше побочные процессы способствуют образованию в системе «мертвого» полимера и тем самым повышают полидисперсность образцов. Общий вклад побочных реакций определяется рядом параметров: выбранным способом синтеза алкоксиамина *in situ*, температурой, природой нитрона, строением мономера и др. Таким образом, с точки зрения синтеза узкодисперсных гомо- и сополимеров высокомолекулярные алкоксиамины, образующиеся *in situ*, несколько уступают своим низкомолекулярным аналогам.

Вместе с тем рассмотренные в данном разделе методы полимеризации с участием нитроксидов и алкоксиаминов, образованных из нитронов различной природы, имеют некоторые преимущества по сравнению с аналогичными процессами с участием низкомолекулярных алкоксиаминов:

— введение нитронов как регуляторов роста цепи позволяет контролировать кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики достаточно широкого круга полимеров. Полимеризация с участием систем на основе нитронов протекает до глубоких степеней превращения (80–90%) с более высокими скоростями по

сравнению с низкомолекулярными алкоксиаминами, что является важным преимуществом в прикладном отношении;

— варьируя соотношение нитрон : инициатор : мономер, можно регулировать строение высокомолекулярных нитроксилов, синтезируемых *in situ*. В нитроксил, полученный из нитрона, входят два заместителя: первый определяется только природой исходного нитрона, а природа и пространственное строение второго зависят от способа синтеза нитроксила; в случае одностадийного метода — от того, сколько и каких звеньев мономера «успевает» присоединиться к иницирующему радикалу до момента его взаимодействия с нитроном (реакции (2), (3)). Изменение строения нитроксильного радикала, в том числе варьирование пространственных факторов и длины полимерного заместителя, входящего в его состав, приводит к изменению лабильности концевой группы;

— в случае блок-сополимеризации применение высокомолекулярных нитроксилов на основе нитронов может привести к синтезу три-блок-сополимера АВА, в отличие от использования низкомолекулярных нитроксилов, когда образуются ди-блок-сополимеры типа АВ;

— большинство из предложенных добавок эффективно работают при температурах, соответствующих условиям промышленного синтеза полимеров (50–100°C), и являются термостабильными коммерческими продуктами, что определяет их перспективность для практического использования.

2. Нитрозосоединения как предшественники нитроксильных спин-аддуктов

Рассмотренные в предыдущем разделе закономерности полимеризации виниловых мономеров в присутствии нитронов как источников стабильных нитроксильных радикалов свидетельствуют о том, что алкоксиамины, синтезируемые на основе нитронов, являются достаточно перспективными регуляторами роста цепи. Кроме нитронов в качестве «спиновых ловушек», а следовательно, и источников нитроксильных радикалов широко используются алифатические и ароматические нитрозосоединения, ряд представителей которых относятся к коммерчески доступным и легко синтезируемым веществам. Основные способы синтеза нитрозосоединений изложены в оригинальных статьях, обзорах и монографиях (см., например,^{30,97}). Нитрозосоединения способны улавливать короткоживущие радикалы роста цепи и превращать их в стабильные нитроксильные радикалы, т.е. играть роль предшественников, используемых для управления процессом роста цепи (реакции (4), (5)).

R в R—N=O	Название	Обозначение
Bu ^t	2-Метил-2-нитрозопропан	МНП
2,4,6-Bu ₃ C ₆ H ₂	Три- <i>трет</i> -бутилнитрозобензол	ТТНБ
Ph	Нитрозобензол	НБ
Bu ^t CH ₂ Me ₂ C	Нитрозо- <i>трет</i> -октан	НТО
2,3,5,6-Me ₄ C ₆ H	Нитрозодурол	НД
2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂	Трибромнитрозобензол	ТБНБ

Впервые о возможности использования МНП и ТТНБ в качестве источников стабильных нитроксильных радикалов при полимеризации ММА при 80°C и постоянном соотношении нитрозосоединение : ДАК сообщалось в 1995 г.⁹⁸ Однако в данной работе главным образом обсуждалось влияние нитрозосоединений на скорость полимеризации ММА.

В дальнейшем в качестве предшественника низкомолекулярных алкоксиаминов использовали⁹⁹ нитрозобензол. Синтез алкоксиамина проводили на основе НБ и ДАК; после очистки алкоксиамин вводили в процесс полимеризации стирола, ММА и БА при температурах 120–140°C в присутствии камфорсульфоновой кислоты как добавки, увеличивающей скорость полимеризации.⁹⁹ Основные молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 3.

Швейцарскими исследователями запатентовано и опубликовано применение нитрозосоединений как регуляторов радикальной полимеризации виниловых мономеров.^{50, 51, 84} Предусматривается два варианта синтеза алкоксиаминов: классический (т.е. целенаправленный синтез алкоксиаминов и выделение их из реакционной среды) и формирование алкоксиаминов на основе нитрозосоединений *in situ* без непосредственного выделения. Второй вариант осуществляли путем смешения нитрозосоединения с инициатором радикальной полимеризации (ДАК, АЦГН) и прогревом смеси при 80°C в среде растворителя либо мономера. Активность алкоксиаминов, синтезированных по первому варианту, в регулировании КРП была протестирована на ряде мономерных систем (стироле, БА, ММА, 2,2-диаминоэтиловом и глицидиловом эфирах метакриловой кислоты), а также при статистической и блок-сополимеризации указанных мономеров в температурном диапазоне 110–145°C. Синтезированы различные полимерные материалы до глубокой конверсии, при этом коэффициенты полидисперсности изменялись в диапазоне 1.3–3.5 в зависимости от природы мономеров и алкоксиаминов.^{50, 51, 84}

При полимеризации стирола в присутствии низкомолекулярных алкоксиаминов, полученных из нитрозо-*трет*-октана, наблюдаются основные закономерности «псевдо-живого» процесса: отсутствие гелевого эффекта, линейный рост ММ с конверсией (при этом значения M_n сопоставимы с теоретически рассчитанными), низкие значения коэффициентов полидисперсности (1.15–1.27). В случае бутилакрилата ММ полимера также характеризуется линейным ростом с конверсией, однако значения ММ существенно выше теоретических значений M_n . Коэффициент полидисперсности хотя и уменьшается со степенью превращения мономера, но остается достаточно высоким (> 2).⁸⁴

Радикальная полимеризация *in situ* исследована авторами работ^{50, 51} только на примере БА. Как и в случае нитронов, независимо от выбранной стратегии экспериментальные результаты по полимеризации в присутствии НТО были сопоставимы, при этом ПБА имел низкую молекулярную массу, но достаточно высокий коэффициент полидисперсности (см. табл. 3).^{50, 51}

Запатентованы⁵² системы на основе смеси *m*-толуил- и бензоилпероксидов с МНП для гомо- и сополимеризации стирола. Полимеризацию проводили в две стадии с первоначальной «предреакцией» композиции МНП–смесь инициаторов в стироле при 95°C в течение 3.5 ч. Затем процесс осуществляли при 130°C до глубокой конверсии. Наблюдалось линейное увеличение ММ полистирола с увеличением степени превращения мономера. В результате был получен полимер с низкими значениями M_w/M_n (см. табл. 3). При одностадийном проведении полимеризации стирола также наблюдался контролируемый характер процесса, но при этом коэффициент полидисперсности был несколько больше (1.35–1.40).

Авторы работы¹⁰⁰ также использовали одностадийный метод синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов на

Таблица 3. Основные показатели процесса полимеризации различных мономеров в присутствии алкоксиаминов, синтезированных из нитрозосоединений и *N*-гидрокситриазенов.

Добавка	Алкоксиамин и условия его формирования ^a	Полимер	Инициатор	<i>T</i> , °C	Соотношение инициатор: добавка	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Ссылки
НБ	А	ПС		140		6	97	30	2.2	99
		ПММА		140		6	77	14	1.9	99
		ПБА		120		6	44	53	4.7	99
НТО	А	ПБА		120–145		~0.5	95	3.4	1.8	50, 51
		ПБА	ДАК	130	1:1	2.5	21	1.2	1.4	50, 51
		ПБА	АЦГН	130	1:1	2.5	38	2.8	2.0	50, 51
МНП	В	ПС	Смесь пер-оксидов	130	—	~7.5	70	—	1.25	52
МНП	С	ПММА	ДАК	50	1:0.2	4.5	4	78	1.6	100
		ПММА	ДАК	50	1:0.2	24	72	579	2.2	100
		ПС	БП	100	1:0.8	2.5	17	18	1.4	40, 101
		ПС	БП	100	1:0.8	23.5	74	22	1.3	40, 101
		ПС	БП ^b	120	1:0.8	24	91	98	1.8	36
		ПС	БП ^c	120	1:0.8	24	89	47	1.4	36
		П(Ст–АН)	БП	100	1:0.9	4	78	56	2.3	102
		ПОМА	ДАК	65	1:0.2	~13	75	240	2.2	38
		ПОМА	БП	100	1:0.6	~0.25	4	6	1.7	38
		ПОМА	БП	100	1:0.6	~0.7	65	18	2.3	38
		ПЦМА	ДАК	65	1:0.2	~12	58	460	2.5	38
НБ	С	ПММА	ДПК ^d	50	1:0.6	6	8	126	2.4	103
		ПММА	ДПК	50	1:0.6	20	89	428	2.9	103
		ПММА	ДАК	70	1:0.3	9	93	174	2.0	104
		ПС	БП	100	1:0.4	0.5	31	19	1.5	105
		ПС	БП	100	1:0.4	1.5	70	26	2.2	105
		ПС	БП	100	1:0.5	0.5	19	18	1.5	105
		ПС	БП	100	1:0.5	3	57	22	2.0	105
		ПС	БП	100	1:0.5	3	57	22	2.0	105
НД	С	ПММА	ДАК	70	1:0.25	2.5	51	201	2.0	104, 106
		ПС	ДАК	70	1:0.25	13.5	75	58	1.8	40, 106
		П(Ст–ММА)	ДАК	70	1:0.25	6	65	32	1.7	106, 107
		П(Ст–БА)	ДАК	70	1:0.25	12	83	51	1.8	107
		П(Ст–АН)	ДАК	70	1:0.3	4	70	69	1.8	57
		ПВА	ДАК	90	1:1	12	17	2	1.2	108
		ПВА	ДАК	90	1:1	55	85	12.5	3.0	108
		ПВА	ДАК	90	1:1	55	85	12.5	3.0	108
ТБНБ	С	ПММА	ДАК	70	1:0.3	5	96	234	1.9	104
НТО	С	ПС	ДАК	90	1:1	30	45	~90	—	109
		ПС	ДАК	110	1:1	12	55	~90	—	109
БФТ	С	ПММА	ДПК	50	1:0.6	1	12	96	1.5	110, 111
		ПММА	ДПК	50	1:0.6	8	70	170	1.8	110, 111
		ПБМА	ДПК	50	1:0.75	2	15	230	1.5	111, 112
		ПБМА	ДПК	50	1:0.75	10	66	232	1.9	111, 112
		ПС	БП	100	1:0.5	0.5	26	13	1.5	111
		ПС	БП	100	1:0.5	7	67	23	1.6	111
		ПС	БП	100	1:0.5	7	67	23	1.6	111
ДФТ	С	ПММА	ДПК	50	1:2	1	10	72	1.8	103, 112
		ПММА	ДПК	50	1:2	34	76	75	1.5	103, 112
		ПС	БП	100	1:0.5	0.25	7	22	1.5	105
		ПС	БП	100	1:0.5	2.5	79	37	1.8	105

^a А — низкомолекулярный, получаемый предварительно из нитрозосоединения и ДАК; В — олигомерный, формируется *in situ* в две стадии с первоначальным прогревом при определенной температуре в среде мономера; С — высокомолекулярный, формируется *in situ* в одну стадию в среде мономера; ^b 5 ммоль·л⁻¹; ^c 20 ммоль·л⁻¹; ^d ДПК — дицетилпероксидкарбонат.

основе нитрозосоединений. Как и в случае нитронов, процесс полимеризации ММА в присутствии МНП и ДАК проводили при температуре 50–65°C с целью получения нитроксильных радикалов достаточно высокой ММ. При таком подходе образовывались полимерные цепи с высокой ММ, при этом коэффициенты полидисперсности изменялись в

интервале от 1.6 до 2.2, возрастая с увеличением степени превращения мономера (см. табл. 3). Установлено, что полимеризация ММА в присутствии МНП имеет характерные для КРП особенности: отсутствие гелевого эффекта, линейный рост ММ и смещение унимодальных кривых ММР полимера с увеличением конверсии. Относительно высокие коэффи-

циенты полидисперсности обусловлены возможностью протекания ряда побочных реакций, в частности реакции вторичного каталитического ингибирования,^{89–91} которая подробно рассмотрена в предыдущем разделе. В целом на примере полимеризации ММА показано,¹⁰⁰ что применение МНП приводит к аналогичным эффектам, что и применение ФБН, причем для регулирования роста полимерной цепи можно использовать более низкие концентрации добавки (0.01–0.05 мол. %). Вероятно, это обусловлено более высокими значениями констант захвата макрорадикалов нитрозосоединениями, чем нитронами.²⁹ По данным квантово-химических расчетов,⁷⁴ при наличии высокомолекулярного радикала в структуре алкоксиамины на основе МНП и радикалов ПММА энергия связи $C-ON<$ гораздо меньше по величине по сравнению с энергией связи в низкомолекулярных аналогах (см. табл. 2), что в принципе позволяет проводить КРП при более низкой температуре. Подобные закономерности в присутствии МНП и БП наблюдались при полимеризации других метакриловых мономеров (ОМА и ЦМА). Молекулярно-массовые характеристики полимеров высших алкилметакрилатов представлены в табл. 3.³⁸

Активность МНП как предшественника высокомолекулярных стабильных нитроксильных радикалов была исследована на примере синтеза полистирола.^{40, 101} Проведенный квантово-химическими методами анализ лабильности связи $C-ON<$ в алкоксиамине, сформированном высокомолекулярным нитроксидом на основе МНП и ПС-радикалом роста, показал, что энергия данной связи сопоставима с аналогичным параметром для низкомолекулярных алкоксиаминов (см. табл. 2).⁷⁴ Поэтому контролируемый процесс полимеризации стирола возможен при более высокой температуре (100°C).

Установлено, что МНП влияет на кинетику полимеризации стирола в массе. Так, при относительно низких для КРП температурах (60°C) введение МНП в полимеризационную систему приводит к появлению большого индукционного периода (более 6 ч). Полимеризация стирола при 100°C протекает с достаточно высокой скоростью и без гель-эффекта. Добавка МНП позволяет синтезировать ПС с постоянной ММ во всем интервале конверсий и с низкой полидисперсностью; последняя практически не изменяется с ростом конверсии в ходе процесса и составляет 1.3–1.4 (см. табл. 3). Однако следует отметить, что предложенная система не отвечает основным критериям «псевдоживой» радикальной полимеризации, поскольку не выполняется одно из важных условий — линейное возрастание ММ с конверсией, — которое свидетельствует о пофрагментарном росте цепи, характерном для «псевдоживых» процессов. Таким образом, при полимеризации стирола в условиях, выбранных авторами, МНП выступает как эффективный регулятор кинетических и молекулярно-массовых характеристик, но не как агент «псевдоживой» полимеризации. Независимость ММ полистирола от конверсии, возможно, обусловлена тем, что в выбранных условиях в течение всего процесса в основном реализуется обрыв двух радикалов роста цепи на «спиновой ловушке» без дальнейшего участия продуктов его взаимодействия в стадии роста цепи.

На примере мономерной пары Ст–АН исследовано влияние МНП на закономерности радикальной сополимеризации.¹⁰² Следует отметить, что сополимеры стирола с АН являются одними из важнейших крупнотоннажных полимерных продуктов и находят значительно более широкое практическое применение по сравнению с гомополимерами этих соединений. Установлено, что для данной системы характе-

рен линейный рост M_n сополимеров с конверсией, четкое смещение кривых ММР в более высокомолекулярную область. Однако распределение по молекулярным массам для сополимера оказалось достаточно широким (см. табл. 3). При этом на кривых ММР для сополимеров при низкой конверсии четко проявлялось размытое низкомолекулярное «плечо», отвечающее олигомерной фракции. Доля последней с конверсией уменьшалась, и при предельной степени превращения вклад данной фракции в ММР исключался.

Осуществлена³⁶ «псевдоживая» полимеризация стирола в присутствии МНП, но в несколько иных по сравнению с работами^{40, 101} условиях (процесс проводили при 120°C и более низких концентрациях БП и МНП). Показано, что при использовании МНП стационарный режим в широком интервале величин конверсии реализуется только при соотношении МНП : БП $\approx (0.6–0.8) : 1$; при большем количестве МНП (МНП : БП = 1 : 1) в реакции наблюдается продолжительный индукционный период. Изменение соотношения МНП : БП отражается и на молекулярно-массовых характеристиках алкоксиаминов. При недостатке МНП в состав первичного аддукта входит ~ 300 мономерных звеньев; соответственно, в макромолекулярном нитроксиде будет содержаться ~ 150 звеньев. Увеличение концентрации МНП до эквимолярного соотношения с БП приводит к снижению числа звеньев стирола в составе алкоксиамины до нескольких единиц. Такие структуры соответствуют низкомолекулярным аналогам. При проведении полимеризации в условиях образования высокомолекулярных нитроксидов удалось получить ПС с коэффициентами полидисперсности на предельных степенях превращения от 1.4 до 2.0 в зависимости от соотношения БП : МНП (см. табл. 3). Установлено, что константа «псевдоживого» равновесия при полимеризации стирола с участием макромолекулярных нитроксидов на основе МНП составляет $1.4 \cdot 10^{-10}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, что вдвое меньше, чем в случае ФБН.³⁶

«Псевдоживой» характер полимеризации стирола в присутствии МНП был доказан возможностью реинициирования полимеризации при 105°C и осуществлением блок-сополимеризации ПС с МА, *трет*-бутилакрилатом (тБА), акриламидом, *N*-изопропилакриламидом, ВА, ВП.³⁶ При этом механизм процесса и природа продуктов зависят от природы второго мономера. Контролируемый процесс гомополимеризации МА и тБА в присутствии МНП в данных условиях провести не удалось. Отмечено, что при эквимолярном соотношении МНП : инициатор процесс протекает с автоускорением в неконтролируемом режиме, а при избытке «ловушки» полимеризация прекращается уже при небольшой конверсии. В случае МА процесс блок-сополимеризации протекает до высоких степеней превращения, при этом коэффициенты полидисперсности ПС–ПМА (при конверсии 85–87%) равны 2.2–2.4.³⁶ В работах^{36, 113} определены важнейшие константы «псевдоживого» процесса (константы равновесия, скорости реинициирования и скорости обратимого обрыва) с участием полиметакрилатных радикалов роста и ПС-макронитроксильных радикалов на основе МНП, свидетельствующие об эффективном осуществлении блок-сополимеризации с применением ПС-макронитроксидов и МА.

Исследование полимеризации ВХ, инициированной дицептилпероксидикарбонатом (ДПК) (0.1 мол. %) с добавками МНП (до 0.1 мол. %), при 50°C показало,⁴⁵ что в отличие от ФБН, который способен достаточно эффективно регулировать рост цепи при синтезе ПВХ, в присутствии каталитических количеств нитрозосоединения контролируемый рост

цепи не реализуется. Таким образом, МНП выступает как обычный ингибитор полимеризации ВХ: сначала наблюдается индукционный период, после которого кинетически процесс идет аналогично полимеризации ВХ без добавки до глубокой конверсии, при этом ММ полимера в ходе всего процесса остается постоянной.

Практически в то же время французские ученые исследовали радикальную полимеризацию стирола в присутствии НТО при 90 и 110°C, используя одностадийный вариант осуществления полимеризации *in situ*.¹⁰⁹ Наличие в структуре нитроксила высокомолекулярного фрагмента было подтверждено методом ЭПР. На основе кинетических данных и спектров ЭПР показано, что полимеризация проходит в контролируемом режиме до конверсии 50% (см. табл. 3). К сожалению, данные по полидисперсности синтезированного ПС не приводятся.¹⁰⁹

В ряде работ был проведен сравнительный анализ эффективности различных алифатических и ароматических нитрозосоединений (НБ,^{103–105} НД,^{40, 104, 106} ТБНБ¹⁰⁴) в процессах радикальной полимеризации.

На примере ММА^{103, 104, 106} показано, что полимеризация в присутствии НБ, НД и ТБНБ с участием ДАК как радикального инициатора при 70°C имеет признаки контролируемого характера: наблюдается линейный рост ММ с конверсией, подавление гелевого эффекта и т.д. Однако коэффициенты полидисперсности образцов, синтезированных в присутствии ароматических нитрозосоединений, достаточно высоки (~2). При исследовании полимеризации стирола^{40, 105, 106} в присутствии нитрозосоединений (НБ и НД) были выявлены аналогичные закономерности (см. табл. 3).

Изучено влияние ароматических нитрозосоединений на процессы сополимеризации стирола с различными акриловыми мономерами (ММА, БА и АН) для азеотропных составов.^{57, 106, 107} Показано, что НД влияет на кинетические закономерности и молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Хотя полидисперсность с возрастанием конверсии несколько увеличивается (см. табл. 3), но остается значительно меньше, чем в случае сополимеров, синтезированных с применением ДАК без НД (2.6–3.9).

Методами ИК- и УФ-спектроскопии оценена относительная активность пары мономеров Ст–ММА и изучен состав статистических сополимеров стирола с ММА и БА, полученных в присутствии НД. Установлено, что численные значения констант сополимеризации пары Ст–ММА в присутствии НД практически идеально совпадают со значениями констант обычной радикальной сополимеризации стирола с ММА. Показано, что при молярных соотношениях Ст:ММА = 53:47 и Ст:БА = 77:23 в исследуемых условиях состав сополимера близок к составу исходной смеси во всем интервале превращений мономеров.¹⁰⁷ При введении НД в полимеризационную систему азеотропные условия сохраняются до глубоких степеней превращения сомономеров. Осуществлен синтез блок-сополимеров ПС–ПММА и ПС–ПБА на основе ПС-макроинициаторов, полученных в присутствии НД при 70°C.⁵⁷

Показана возможность применения ароматических нитрозосоединений, в частности НД (в отличие от ФБН и МНП), для регулирования кинетических параметров полимеризации ВА и ММ получаемого ПВА.¹⁰⁸ Синтез ПВА в присутствии НД при 90–100°C характеризуется постоянной скоростью во всем интервале превращения мономера в полимер, а также линейным ростом M_n полимера с конверсией. Однако полидисперсность образцов увеличивается с ростом конверсии, хотя и остается гораздо меньше, чем для об-

разцов, синтезированных без НД ($M_w/M_n = 6.2$). Наличие «живых» цепей в получаемом ПВА подтверждено постполимеризацией мономера.

Следует отметить, что за исключением редких примеров (Ст+МНП) коэффициенты полидисперсности полимеров, получаемых в присутствии высокомолекулярных нитроксидов, генерируемых *in situ* из нитрозосоединений, относительно высокие, что связано с отклонением процесса полимеризации от идеальных условий КРП. Причин тому несколько.

— Существенен вклад обычной (неконтролируемой) радикальной полимеризации, приводящей к образованию «мертвого» полимера и, как следствие, к уширению ММР и увеличению коэффициентов полидисперсности.

— Большинство нитрозосоединений в твердом состоянии находится в димерной форме.²⁹ Очень важным при полимеризации в присутствии ароматических нитрозосоединений является время достижения равновесной концентрации нитрозосоединения: диссоциация димерной формы нитрозосоединения может «не успевать» подавить активные мономерные молекулы. В результате в системе может практически исчезнуть мономерная форма нитрозосоединения, способная к акцептированию радикалов роста, что существенно скажется на кинетике процесса полимеризации, а также на молекулярно-массовых характеристиках синтезируемых полимеров.

— При полимеризации в присутствии нитрозосоединений наряду с «псевдоживым» механизмом могут осуществляться другие процессы, приводящие к выводу из реакции нитроксильного радикала. Например, возможен отрыв атома водорода нитроксильным радикалом либо от ММА, либо (в случае НД) от метильных групп, связанных с ароматическим кольцом. В результате образуется гидроксилмин, который в дальнейшем может оказывать воздействие на закономерности роста цепи по механизму вторичного каталитического ингибирования.^{89–91} При реализации этого процесса наблюдаются многие характерные для «псевдоживой» полимеризации особенности.

— В случае нитроксидов с незамещенным ароматическим кольцом возможно протекание побочных процессов по бензольному кольцу. Высокая степень делокализации неспаренного электрона в ароматической системе служит причиной относительной нестабильности диарил- и арилалкилнитроксидов. Введение заместителей в кольцо стабилизирует радикал вследствие нарушения компланарности и соответствующего уменьшения спиновой плотности в ароматической системе.¹¹⁴ Так, при полимеризации ММА и стирола в присутствии НБ (см. табл. 3) в отличие от других нитрозосоединений наблюдается значительное увеличение коэффициента полидисперсности с ростом конверсии, что косвенно подтверждает возможность протекания побочных реакций с участием бензольного кольца.

Совершенно очевидно, что эффективность высокомолекулярных нитроксидов на основе нитрозосоединений в КРП определяется несколькими факторами: степенью делокализации неспаренного электрона по связям заместителя (термодинамический фактор) и стерическими затруднениями (кинетический фактор), блокирующими основной реакционный центр и тем самым уменьшающими реакционную способность радикала, а также возможными побочными реакциями, затрагивающими структуру радикального центра нитроксила.

Таким образом, в ряде работ отечественных и зарубежных авторов показана принципиальная возможность исполь-

зования нитрозосоединений как источников стабильных нитроксильных радикалов, регуляторов роста цепи. Однако следует отметить, что применение нитрозосоединений различного строения в процессах КРП несколько уступает по своей эффективности аналогичным подходам на основе нитронов. В частности, скорость полимеризации в присутствии алкоксиаминов на основе нитрозосоединений в ряде случаев меньше скорости полимеризации в присутствии нитронов, и, напротив, коэффициенты полидисперсности полимеров, синтезируемых на алкоксиаминах, сформированных на основе нитрозосоединений, достаточно высоки и увеличиваются в ходе синтеза макромолекул. Этот факт обусловлен существенным вкладом различных побочных процессов, которые обсуждались выше. Кроме того, нитрозосоединения уступают нитронам по термической и фотохимической стабильности, что является одним из существенных ограничений их применения в промышленности. Однако данный класс соединений активно используется в тонком органическом синтезе алкоксиаминов с заданной структурой. Так, в работе¹¹⁵ на основе МНП получен 2,2-диметил-3-(1-фенил-этокси)-4-фенил-3-азептан. Синтез данного алкоксиамина проводили посредством присоединения к МНП 1-фенил-этильного радикала, образованного из 1-бромэтилбензола с применением каталитической системы $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br} - \text{Cu}^0$ – пентаметилдиэтилентриамин. Эффективность выделенного алкоксиамина была проверена в полимеризации стирола, изопрена и БА.^{115, 116} На основе данного алкоксиамина получены низкомолекулярные полимеры с достаточно низкой полидисперсностью (1.14 для ПС; 1.28 для полиизопрена; 1.39 для ПБА), не уступающей лучшим примерам КРП в присутствии ТЕМПО и его низкомолекулярных аналогов.

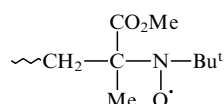
3. Бинарные инициаторы окислительно-восстановительного типа на основе N-гидрокситриазенов

В 70-е гг. XX в. авторами работы¹¹⁷ показано, что фенил-гидрокситриазены в присутствии неорганических окислителей, например оксидов свинца и серебра, распадаются с образованием арильных радикалов, молекулярного азота и нитрозосоединения (см. реакцию (6)). Эти результаты легли в основу исследований по поиску инициаторов-регуляторов нового типа.

Так, в работах^{40, 45, 103, 105, 110–112} предложены оригинальные бинарные инициаторы-регуляторы роста полимерной цепи на основе гидрокситриазенов (1-*трет*-бутил-3-фенил (БФТ) и 1,3-дифенил-1-гидрокситриазена (ДФТ)) и окислителей (оксидов металлов, органических пероксидов и др.).



На примере ММА было установлено,¹¹⁰ что при введении в среду мономера пары БФТ + окислитель (PbO_2 или Ag_2O , БП, ДПК) в спектрах ЭПР наблюдается триплет с константой расщепления на атоме азота $a_N = 15.2$ Гс, принадлежащий нитроксильному спин-аддукту полиметилметакрилатного радикала с МНП, образующимся в соответствии с реакцией (6).



При применении в качестве окислителей неорганических оксидов полимеризация протекает при относительно низкой температуре (50°C), однако скорость процесса и предельная степень превращения ММА достаточно низкие. Неэффективность таких композиций связана с гетерогенностью систем из-за ограниченной растворимости оксидов металлов в среде мономера.¹¹⁰

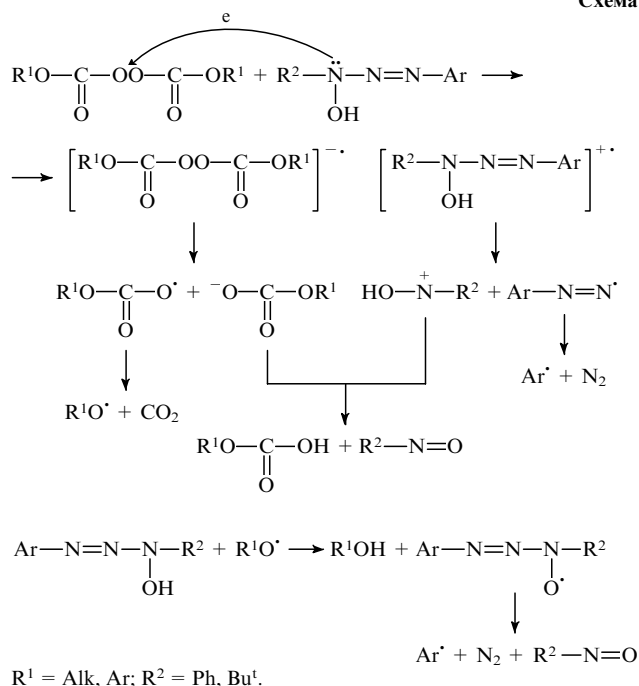
В то же время системы на основе гидрокситриазена и перацетил (или перэфиров) обладают достаточно высокой эффективностью. Данные композиции способны одновременно инициировать полимеризацию виниловых мономеров, а также генерировать в системе нитроксильные радикалы. В присутствии органических пероксидов процесс протекает до глубокой конверсии.^{40, 45, 103, 105, 110–112}

Закономерности полимеризации в присутствии композиций на основе БФТ и ДФТ изучались в температурном интервале 50–100°C.^{40, 45, 103, 105, 110–112} В результате исследований радикальной полимеризации ММА,^{110–112} БА,^{111, 112} БМА^{111, 112} и стирола^{40, 111} в присутствии БФТ, а также ММА^{103, 112} и стирола¹⁰⁵ в присутствии ДФТ выявлено, что в зависимости от строения гидрокситриазенов и мономера регулирование молекулярно-массовых характеристик и кинетических параметров полимеризации реализуется в различных температурных интервалах при соответствующем соотношении гидрокситриазен : инициатор-окислитель. Вместе с тем для всех анализируемых систем установлены единые закономерности: вырождение гелевого эффекта с увеличением концентрации гидрокситриазена, линейная зависимость ММ от конверсии, относительно низкие значения коэффициентов полидисперсности (см. табл. 3).

В случае метакриловых мономеров, образующих на стадии роста третичные углеродцентрированные радикалы, при введении гидрокситриазенов регулирование кинетики и молекулярно-массовых характеристик осуществляется в интервале температур 50–65°C и при сопоставимых количествах гидрокситриазена и окислителя. При этом начальная скорость полимеризации уменьшается незначительно по сравнению с процессом без добавки. Несколько иначе протекает полимеризация БА и стирола, образующих вторичные радикалы на стадии роста цепи: заметное уменьшение гелевого эффекта и контроль молекулярно-массовых характеристик (см. табл. 3) наблюдаются при более высоких концентрациях гидрокситриазенов (по сравнению с полимерами ММА и БМА).^{40, 103, 105, 110–112} В то же время для БА начальная скорость с увеличением содержания БФТ существенно уменьшается; кроме того, в отличие от обычного радикального процесса полимеризация БА в присутствии гидрокситриазена характеризуется периодом индукции, увеличивающимся с ростом концентрации добавки.^{111, 112}

При полимеризации ВХ, иницированной ДПК, БФТ действует как обычный радикальный ингибитор;⁴⁵ сначала наблюдается период индукции, после чего скорость процесса медленно возрастает до конверсии 30%. Далее по кинетике процесс идет аналогично процессу без добавки до глубокой конверсии. Данные закономерности аналогичны полимеризации ВХ в присутствии МНП, описанной в разделе III.2. Однако при добавлении БФТ в таких же условиях период индукции уменьшается с 4 до 1 ч, поскольку при этом в процессе полимеризации наряду с образованием МНП (схема 1) высвобождается некоторое количество активных радикалов, принимающих участие в стадии иницирования. Молекулярная масса ПВХ имеет постоянное значение независимо от конверсии, что характерно для обычной радикальной полимеризации ВХ.⁵⁹

Схема 1



Сравнивая закономерности полимеризации виниловых мономеров с участием ДФТ^{103, 105, 112} и БФТ^{40, 45, 110–112} следует отметить, что, несмотря на хорошую корреляцию результатов для этих двух гидрокситриазенов, с практической точки зрения последний является более эффективным регулятором роста цепи. Так, МНП и НБ, образующиеся при распаде БФТ и ДФН соответственно и выступающие в качестве медиаторов радикалов роста, характеризуются разными константами акцептирования по отношению к активным радикалам и образуют нитроксильные радикалы, несколько отличающиеся по стабильности, что оказывает непосредственное влияние на процесс полимеризации. Не исключено, что определенный вклад вносят процессы фото- и термораспада нитрозосоединений в условиях полимеризации.²⁹ Так, особенностью синтеза ПММА в присутствии ДФТ является необычный характер влияния температуры. В работе¹⁰³ установлено, что при полимеризации ММА при 50°C подавление гель-эффекта наблюдается при концентрации ДФТ 0.2 мол.%, а при повышении температуры до 70°C полного вырождения гель-эффекта при указанной концентрации добавки не происходит. Нарушение контроля роста цепи в присутствии ДФТ при повышении температуры до 70°C отражается и на зависимости ММ от конверсии: ММ полимера возрастает с конверсией скачкообразно, как и в случае обычных радикальных процессов. Данный факт свидетельствует о термическом распаде НБ, образующегося при окислении ДФТ, и его выводе из стадии контроля роста цепи. Необходимо отметить, что проведение полимеризации ММА в присутствии ДФТ при 50°C приводит к ПММА с постоянной ММ независимо от конверсии, что может свидетельствовать об ингибирующей роли ДФТ.¹⁰³

В целом кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии гидрокситриазенов и анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров свидетельствуют о непосредственном участии этих добавок в элементарных стадиях процесса, в том числе в иницировании, росте и передаче цепи.

На первой стадии происходит окисление гидрокситриазена пероксидом по реакции одноэлектронного переноса (см. схему 1). В результате последующего распада образовавшихся ион-радикалов в системе возникают радикалы, способные иницировать полимеризацию. Параллельно с указанным процессом активные радикалы дополнительно образуются в результате термического распада инициатора. Кроме того, не исключено протекание вторичных реакций с участием алкильных, алкоксильных радикалов и гидрокситриазенов, приводящих к распаду последних с образованием нитрозосоединения (см. схему 1). Как указывалось выше, короткоживущие углерод- и кислородцентрированные радикалы в дальнейшем иницируют полимеризацию, взаимодействуя с мономером. Образующееся нитрозосоединение как «спиновая ловушка» реагирует с имеющимися в системе радикальными центрами с генерированием стабильных нитроксильных спин-аддуктов, выступающих в качестве регуляторов роста цепи (см. реакции (4) и (5)).

Таким образом, гидрокситриазены в сочетании с органическими пероксидами можно рассматривать как оригинальные бинарные инициаторы (инициаторы-регуляторы радикальной полимеризации), позволяющие генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*, тем самым регулируя кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики продукта.

Одно из преимуществ систем на основе гидрокситриазенов состоит в том, что распад последних протекает в мягких условиях. Это выгодно отличает их от других известных инициаторов, которые эффективно работают лишь при температурах 90–140°C.^{6, 8, 10, 13, 14} При этом обеспечивается достаточно высокая скорость синтеза полимеров на всем протяжении процесса. Возможность использования гидрокситриазенов различной структуры позволяет осуществлять управление ростом цепи при полимеризации разных мономеров и, соответственно, проводить модифицирование свойств полимерных материалов посредством таких процессов, как статистическая и блок-сополимеризация.

4. Нитрозосоединения как источник нитроксильных радикалов

Как известно, нитрозосоединения широко используются для ингибирования полимеризации и в ряде случаев могут применяться в качестве регуляторов роста цепи в синтезе высокомолекулярных соединений.¹¹⁸ В зависимости от структуры нитрозосоединения действуют как сильные либо слабые ингибиторы.¹¹⁹ Кроме того, стабильные радикалы, формирующиеся в процессе радикальной полимеризации в присутствии нитрозосоединений, могут быть вовлечены в механизм КРП. Взаимодействие нитрозосоединений с активными радикалами, представленное реакциями (7) и (8), изучалось рядом авторов еще во второй половине XX в.^{119–122}

Исходное нитрозосоединение восстанавливается в реакционной среде до нитрозосоединения (см. реакции (7), (8)), дальнейшее восстановление которого до нитроксильного радикала позволяет предполагать осуществление КРП. Следует отметить, что данный путь восстановления нитрозосоединений до нитроксильных радикалов сопровождается рядом побочных реакций и ведет к образованию большого числа частиц, которые сами могут взаимодействовать с активными растущими радикалами.

Изучены¹⁰¹ возможность восстановления алифатических и ароматических нитрозосоединений *in situ* до высокомолекулярных нитроксильных радикалов и их влияние на полиме-

ризации стирола. Так, показано, что введение Bu^tNO_2 в систему $\text{Ст} + 1.0\%$ БП (инициатор) при 100°C и последовательное увеличение концентрации нитросоединения до 8 мол. % приводят к постепенному снижению скорости полимеризации на стадии автоускорения. Вместе с тем добавки Bu^tNO_2 не оказывают существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики полимера. Зависимости ММ образцов ПС, синтезированных при различных концентрациях нитросоединения, имеют тот же характер, что и в случае обычного инициирования. В частности, введение в полимерную систему Bu^tNO_2 не приводит к линейному росту ММ с конверсией, характерному для процессов контролируемой радикальной полимеризации, и, как следствие, не позволяет получать полимеры с заданной ММ. Тем не менее коэффициенты полидисперсности полимеров, полученных с участием системы $\text{Bu}^t\text{NO}_2 + \text{БП}$, имеют несколько меньшие значения (1.7–1.8 при глубокой конверсии) по сравнению с образцами, синтезированными без добавок нитросоединения. Описанные закономерности полимеризации характерны для процессов, протекающих в присутствии слабых ингибиторов.

В случае применения в качестве регулирующей добавки *n*-нитроанилина (НА), содержащего одновременно амино- и нитрогруппы, установлено, что, хотя НА не оказывает существенного влияния на начальную скорость полимеризации, его добавки приводят к снижению предельной степени конверсии стирола.⁵⁷ По-видимому, это обусловлено взаимодействием НА с БП и активными радикалами роста с последующим образованием нерадикальных продуктов; тем самым иницирующие и растущие радикалы выводятся из реакции полимеризации. Следует отметить, что НА, как и Bu^tNO_2 , не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики полимеров. В частности, зависимость ММ полистирола от конверсии в данном случае имеет характерный для обычной радикальной полимеризации S-образный вид.

Таким образом, как следует из анализа данных, приведенных в работах^{57, 101}, успешно применяемый способ одностадийного синтеза регуляторов роста цепи непосредственно в среде мономера на основе различных «спиновых ловушек» практически неэффективен в случае нитросоединений. Это связано с большим числом побочных процессов с участием нитросоединений и формированием в процессе синтеза макромолекул радикалов различной структуры.

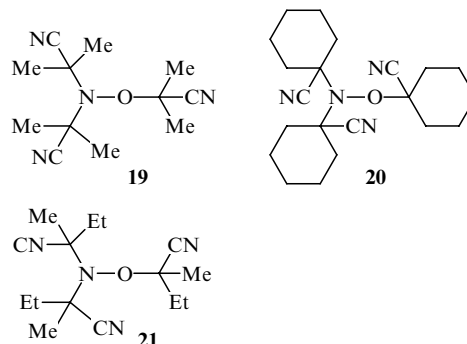
В работах^{123, 124} методом ЭПР исследована структура стабильных радикалов, формируемых в среде инертного растворителя при автополимеризации стирола в присутствии нитрофенолов, нитроанизолов и нитронафтолов. Установлено, что соотношение и концентрация нитроксильных, а также алкоксинитроксильных, иминоксильных и феноксильных радикалов зависят от ряда факторов: во-первых, от строения нитросоединения, так как структура радикалов напрямую связана с возможными побочными процессами, в которых участвуют нитросоединения (реакции диспропорционирования, окисления под действием нитросоединений и т.п.); во-вторых, от условий эксперимента, а также временного фактора.

Авторы работ^{123, 124} предполагают возможность участия исследуемых ими добавок в процессах КРП. По их мнению, эффективность данных соединений будет зависеть от выполнения ряда «необходимых» требований, предъявляемых к указанным добавкам: устойчивости нитросоединений в условиях эксперимента, эффективной и равновесной концентраций стабильных радикалов, образующихся в процессе

полимеризации, отсутствия побочных реакций и др. Достаточных доказательств, свидетельствующих об эффективности применения таких систем в КРП, в настоящее время нет.

5. Оксиды азота и соли азотистой кислоты в синтезе полимеров

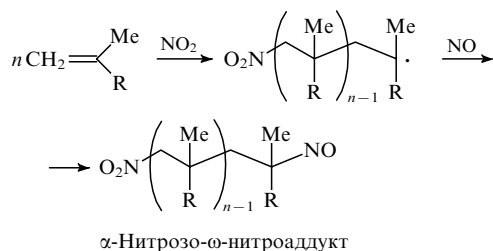
В 1998 г. был предложен⁹⁹ новый способ синтеза низкомолекулярных алкоксиаминов различного строения (соединения **19**, **20**, **21**) путем взаимодействия газообразного оксида азота(II) с активными радикалами, образовавшимися при распаде традиционных радикальных инициаторов.



Эффективность полученных алкоксиаминов как регуляторов КРП проверялась на различных мономерах (стироле, ММА, БА и изопрене). Такие алкоксиамины в присутствии камфорсульфоновой кислоты являются весьма эффективными регуляторами роста цепи при температуре $120 - 140^\circ\text{C}$. При этом полимеризация протекает с высокими скоростями, и до глубокой конверсии процесс реализуется менее чем за 6 ч. Вместе с тем полидисперсность большинства образцов составляла 1.5–3.3; в случае ПБА коэффициент полидисперсности был еще больше (2.4–8.6). Практически одновременно с данной работой запатентован¹²⁵ идентичный способ получения алкоксиаминовых инициаторов **19**, **20** и описана полимеризация различных мономеров в их присутствии. Однако результаты приводятся только для БА и алкоксиамина **20**. Полимеризация протекала с высокой скоростью при температуре $140 - 145^\circ\text{C}$ (на 96% за ~35 мин), коэффициент полидисперсности синтезированного образца составил 2.4.

В дальнейшем было предложено использовать смесь NO и NO_2 для синтеза α -нитрозо- ω -нитроаддуктов, которые применялись в качестве регуляторов полимеризации алкилметакрилатов.^{126, 127} В основе данного способа формирования α -нитрозо- ω -нитроаддуктов как регуляторов роста цепи лежит неодинаковая реакционная способность оксидов азота различной степени окисления по отношению к кратной связи алкена. Моноксид азота и диоксид азота — парамагнитные частицы, способные улавливать растущие цепи с формированием нитрозо- и нитросоединений соответственно. Нитросоединения, как отмечалось в разделе III.4, могут далее превращаться в нитрозосоединения в результате реакции с дополнительным радикалом. Необходимо отметить, что, хотя оксид азота(II) и является парамагнитной частицей, NO в отличие от NO_2 не присоединяется к алкенам с акцепторными или донорными заместителями с формированием β -нитрозоалкильных радикалов. Диоксид азота способен к присоединению по двойной связи со стороны менее пространственно затрудненного атома углерода с образованием β -нитроалкильных радикалов. Поэтому

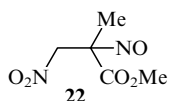
если смесь NO и NO₂ барботировать через мономер (ММА или БМА) при комнатной температуре, то возможно образование полимерных α-нитрозо-ω-нитроаддуктов.



R = CO₂Bu^t, CO₂Me.

В дальнейшем сформированные таким образом полимерные аддукты (α-нитрозо-ω-нитро-ПММА и α-нитрозо-ω-нитро-ПБМА) использовались в качестве регуляторов полимеризации, инициированной ДАК, в температурном режиме, приближенном к промышленному (60°C).^{126, 127} Синтезированные соединения оказывали влияние на кинетику полимеризации алкилметакрилатов, однако полидисперсность образцов существенно возрастала в ходе процесса: от 1.15 на начальных степенях превращения до 1.8–1.95 при конверсии ~90%. Кроме того, осуществлена статистическая сополимеризация ММА и 2-гидроксиэтилметакрилата на первоначально сформированном аддукте (α-нитрозо-ω-нитро-ПММА).¹²⁷

Продемонстрирована^{127, 128} аналогичная регулирующая способность и низкомолекулярного α-нитрозо-ω-нитроаддукта **22**.



Соединение **22** получали реакцией ММА со смесью NO+NO₂, образующейся *in situ* из системы нитрит натрия–серная кислота. После предварительной очистки соединение **22** исследовали в полимеризации ММА и БМА при 60°C в присутствии ДАК. Закономерности контролируемого процесса были сопоставимы с полимеризацией с участием полимерных аддуктов: полидисперсность образцов увеличивалась со временем до 1.95.^{127, 128} Способность цепей к реиницированию в присутствии соединения **22** была продемонстрирована возможностью синтеза блок-сополимера ПММА–ПБМА с довольно низкой полидисперсностью (1.4).¹²⁸ По мнению авторов работ^{126–128}, сложность предложенных систем в первую очередь обусловлена формированием α-нитрозо-ω-нитросоединений различной структуры (как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных). Соответственно, при введении данных аддуктов в систему образуются разнообразные алкоксиамины и нитроксильные радикалы, участвующие в КРП.

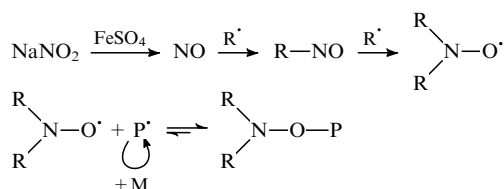
Еще один подход к формированию нитроксильных радикалов *in situ* заключается в применении нитрита натрия, который известен как ингибитор полимеризации водорастворимых мономеров при комнатной температуре. Впервые об использовании NaNO₂ в качестве контролирующего агента полимеризации натриевой соли акриловой кислоты сообщалось в работе¹²⁹. Процесс проводили в воде при 90°C в присутствии персульфата аммония (ПА) в качестве инициатора. Показано, что NaNO₂ оказывает незначительное инги-

бирующее влияние на скорость полимеризации, при этом M_n немного увеличивалась с течением времени, однако коэффициенты полидисперсности синтезированных полимеров были чрезвычайно высоки (M_w/M_n > 6.5). Авторы предположили, что нитрит натрия в водной среде обратимо разлагается:



Выделившиеся при этом оксиды азота принимают участие в образовании нитроксильных радикалов, которые выступают в качестве регулирующих агентов КРП. Однако структуры данных нитроксильных радикалов авторами не описаны.

В дальнейшем была детально изучена радикальная полимеризация БМА в водной среде при 80°C (инициатор — ДАК или K₂S₂O₈) в присутствии системы NaNO₂–FeSO₄.^{126, 128, 130} Молекулярная масса ПБМА линейно возрастала с увеличением конверсии, однако полидисперсность, как и в случае применения оксидов азота, первоначально была низкой (M_w/M_n = 1.1–1.2), но увеличивалась к концу процесса полимеризации до 1.9–2.4. О наличии параллельных процессов, т.е. о нарушении идеального режима КРП, свидетельствует отклонение от линейной зависимости логарифма приведенной концентрации мономера. Установлено, что величина ММ полимера находится в прямой зависимости от количества NaNO₂, а не FeSO₄. Однако показано, что даже незначительные добавки FeSO₄ существенно улучшают основные показатели КРП. Авторы предложили четырехстадийный механизм полимеризации с участием системы NaNO₂–FeSO₄: на первой стадии в результате восстановления NaNO₂ сульфатом железа(II) образуется NO, на второй стадии NO реагирует с радикалами роста или инициатора с формированием нитрозосоединения (RNO). В дальнейшем происходит преобразование нитрозосоединения в низкомолекулярные и(или) высокомолекулярные нитроксильные радикалы (R₂NO•), которые на последней стадии принимают непосредственное участие в обратимом ингибировании радикалов роста (P•).



Авторами работ^{128, 130} подчеркнуто одновременное образование NO и NO₂ при восстановлении NaNO₂ сульфатом железа(II). Показано, что при использовании данной системы возможно образование алкоксиаминов, различающихся по строению, реакционной способности и стабильности (низкомолекулярные, высокомолекулярные, а также алкоксиамины на основе α-нитрозо-ω-нитро-ПБМА, сформированного из смеси NO и NO₂). Точное количество алкоксиаминов достаточно трудно оценить, поскольку эффективность инициирования и их выход сильно зависели от ряда факторов: концентрации реагирующих соединений, растворителя, температуры, свободного объема колбы и др.^{126, 128, 130} Загрязнение полимеров железом является серьезным недостатком системы NaNO₂–FeSO₄. В связи с этим проводился поиск неметаллических активаторов разложения NaNO₂; в этих целях успешно применялись аскорбиновая кислота,¹³¹ уксусная, муравьиная, соляная и серная кислоты.¹⁷

В патенте¹²⁶ приводится иной способ образования *in situ* NO и алкоксиаминов на его основе из органического предшественника. В качестве последнего был выбран Bu⁴ONO. Комбинированные системы из Bu⁴ONO, HSCH₂CH₂OH и K₂S₂O₈, выступающего в качестве инициатора, частично контролируют полимеризацию БМА в воде при 80°C. Полидисперсность ПБМА в процессе полимеризации увеличивалась с 1.2 до 1.7. Формирование оксида азота(II) происходит путем термического распада промежуточного продукта (S-нитрозотиола), образующегося при взаимодействии Bu⁴ONO и HSCH₂CH₂OH. Главный недостаток этих систем заключается в использовании тиолов, обладающих неприятным запахом и придающих цвет полимерам. Кроме того, в предложенной системе нельзя выделить индивидуальный механизм контроля полимеризации. Так, тиолы и дисульфиды, образующиеся при разложении S-нитрозотиолов (тионитритов), наравне с NO сами могут являться контролирующими агентами полимеризации.

Основным преимуществом рассмотренных в данном разделе систем является коммерческая доступность и низкая стоимость используемых реактивов. Кроме того, предложенный подход позволяет проводить КРП алкилметакрилатов в сравнительно мягком температурном режиме, что, несомненно, является преимуществом данных систем по сравнению с классическими низкомолекулярными алкоксиаминами, используемыми в КРП. Однако эти системы наряду с видимыми преимуществами имеют ряд существенных недостатков, вызывающих отклонение таких параметров полимеризации, как полидисперсность и скорость полимеризации, от идеальных условий «псевдоживых» процессов. К числу таких недостатков следует отнести гетерогенность системы, загрязнение полимеров железом в случае использования сульфата железа(II), многостадийность механизма полимеризации, приводящую к образованию в системе алкоксиаминов, различающихся по строению и реакционной способности. Особое внимание вызывает проблема токсичности и коррозионной активности NO и NO₂, поэтому именно процесс образования данной смеси *in situ* посредством разложения NaNO₂ является перспективной альтернативой.

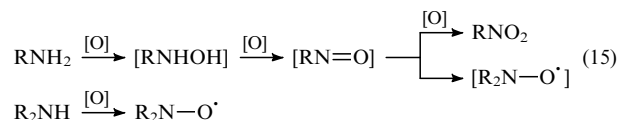
IV. Азотсодержащие соединения как предшественники низкомолекулярных стабильных нитроксильных радикалов — регуляторов роста цепи

Приведенные в разделе III обзора результаты основных способов формирования нитроксильных радикалов и алкоксиаминов *in situ* свидетельствуют о том, что коммерческая доступность регулирующих добавок является одним из важных факторов, определяющих перспективу применения методов КРП в промышленном масштабе. В связи с этим поиск доступных и относительно недорогих регуляторов роста полимерной цепи остается актуальной проблемой современной синтетической химии полимеров. В данном разделе проанализированы возможные альтернативные пути решения этого вопроса.

1. Использование бинарных систем пространственно затрудненный амин — окислитель

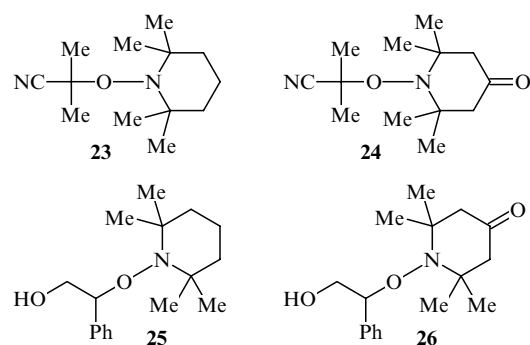
Один из наиболее распространенных и достаточно простых в методическом отношении способов синтеза нитроксильных радикалов с высоким выходом заключается в окислении

аминов.¹³² Как известно,^{132, 133} в присутствии окислителей первичные и вторичные амины в отличие от третичных могут окисляться с образованием нитроксильных радикалов. В качестве окислителей в реакциях данного типа традиционно используют оксиды некоторых переходных металлов, а также пероксид водорода, пероксикислоты и некоторые другие окислители.^{132–134} Именно такой подход к синтезу нитроксильных радикалов и алкоксиаминов из вторичных аминов использован в патентах^{135–139}.



Так, предложено использовать 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТЕМП) как предшественник нитроксильных радикалов.¹³⁵ Первоначально ТЕМП при комнатной температуре окисляли в течение 5 ч до ТЕМПО *m*-хлорпероксибензойной кислотой. Затем смесь стирола, ТЕМПО и БП в определенном соотношении нагревали до 95°C в течение 3.5 ч с целью синтеза алкоксиамина, при этом образования полимера не выявлено. Далее смесь без выделения алкоксиаминов нагревали до 123°C и получали ПС с низкой полидисперсностью в течение 69 ч (табл. 4).

В работах другой исследовательской группы разработан двухстадийный одnoreакторный синтез низкомолекулярных алкоксиаминов **23–26**.^{136–139}



На первой стадии циклические амины ТЕМП и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин (ТЕМОП) окисляли в соответствующий нитроксил с применением различных окислителей (перуксусной кислоты или оксона (KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄)). После удаления избытка исходных реагентов проводили синтез алкоксиаминов добавлением в реактор ДАК и последующим нагреванием реакционной смеси до 60°C в случае алкоксиаминов **23**, **24**^{136, 137} либо смеси стирола, H₂O₂ и FeSO₄ в случае соединений **25**, **26**.^{138, 139} Полимеризацию осуществляли как в присутствии специально выделенных и очищенных алкоксиаминов, так и с участием алкоксиаминов, образующихся *in situ* и не подвергавшихся очистке. Синтез ПС и сополимера Ст–АН проводили при достаточно высоких температурах (> 100°C). Показано, что независимо от чистоты алкоксиамина во всех случаях реализуется механизм КРП. При этом предельные степени превращения мономеров достигаются за достаточно короткий промежуток времени (7–24 ч). Величина ММ растет с увеличением степени превращения, а коэффициенты полидисперсности остаются достаточно низкими (см. табл. 4). На основе данных систем был проведен синтез диблок-сополимеров ПАН–ПБА с ММ = 69 000 и относи-

Таблица 4. Основные показатели процесса полимеризации виниловых мономеров в присутствии аминов как предшественников стабильных нитроксильных радикалов.

Амин	Условия получения алкокси-амина ^а	Полимер	Окислитель	$T, ^\circ\text{C}$	Соотношение инициатор : амин	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Ссылки
ТЕМП	А	ПС	<i>m</i> -Хлорпероксибензойная кислота	123	см. ^б	69	90	~ 9	1.26	135
		В (23)	Перуксусная кислота	125		14	81	41	1.35	136, 137
		В (23)	Перуксусная кислота	Кипячение		24	82	54	1.40	136, 137
ТЕМОП	В (24)	ПС	Перуксусная кислота	125		14	93	50	1.48	136, 137
ТЕМП	В (25)	ПС	$\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	125		7.5	81	23	1.42	138, 139
		П(Ст–АН)	$\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	Кипячение		9	45	53	1.93	138, 139
ТЕМОП	В (26)	ПС	$\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	125		12	88	34	1.61	138, 139
		П(Ст–АН)	$\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	Кипячение		24	95	56	1.59	138, 139
ТЕМП	А	П(Ст–БА)	Перуксусная кислота	70–150		33	65	27	1.40	140, 141
		ПС	<i>m</i> -Хлорпероксибензойная кислота	123		44	85	11	1.44	140, 141
ТЕМОП	А	П(Ст–БА)	Перуксусная кислота	110–140		6	48	42	1.97	140, 141
ТБА	С	ПС	БП	100	1 : 1	—	17	28	1.3	101, 142
		ПС	БП	100	1 : 1	2	86	56	1.7	101, 142
		ПС	БП	100	1 : 4	—	25	20	1.7	101, 142
		ПС	БП	100	1 : 4	5	66	37	3.4	101, 142
		ПС	БП	100	1 : 8	—	11	36	1.4	101, 142
		ПС	БП	100	1 : 8	10	70	92	2.9	101, 142
ДБА	С	ПММА	ДПК	65	1 : 1.25	—	13	46	1.6	143
		ПММА	ДПК	65	1 : 1.25	~ 3	77	133	3.5	143
		ПС	БП	100	1 : 2	—	10	12	1.4	142
		ПС	БП	100	1 : 2	9	68	25	2.2	142
		ПС	ТБГП	100	1 : 1	—	28	26	1.4	144
		ПС	ТБГП	100	1 : 1	~ 4	89	45	2.5	144
ТЕМП	С	ПС	БП	100	1 : 2	—	10	13	1.5	145
		ПС	БП	100	1 : 2	14	76	38	1.7	145
		ПС	БП	120	1 : 2	5	74	33	2.2	145
		ПС	БП	130	1 : 2	3	73	28	2.2	145
		П(Ст–АН)	БП	100	1 : 2	—	9	31	1.6	145
		П(Ст–АН)	БП	100	1 : 2	1	80	79	3.9	145
ТЕМОП	С	ПС	БП	100	1 : 2	—	10	10	1.5	145
		ПС	БП	100	1 : 2	1.5	82	17	2.3	145
		ПС	БП	100	1 : 4	—	4	7	1.7	145
		ПС	БП	100	1 : 4	2.3	73	12	2.3	145

^а А — получение алкоксиамина *in situ* в две стадии с первоначальным прогревом при определенной температуре в среде мономера, В — предварительный синтез алкоксиамина (номер соединения указан в скобках), С — получение алкоксиамина *in situ* в одну стадию в среде мономера, окислитель выполняет и роль инициатора. ^б Инициатор — БП.

тельно низкими коэффициентами полидисперсности (~ 1.7).^{136–139}

Двумя разными исследовательскими группами независимо предложен специфичный подход к синтезу стабильных нитроксильных радикалов *in situ* в полимеризационной системе на основе коммерчески доступных аминов.^{101, 140–146}

Авторы работ^{140, 141} использовали в качестве предшественника нитроксильных радикалов алициклические амины (ТЕМП и ТЕМОП), а в качестве окислителей — органические пероксикислоты (перуксусную и *m*-хлорпероксибензойную кислоты) без добавления специальных инициаторов полимеризации. Первоначально смесь мономеров, амина и окислителя выдерживали в течение определенного времени при

комнатной температуре. Затем проводили полимеризацию при температуре $> 100^\circ\text{C}$. С помощью предложенного подхода получены сополимеры Ст–АН и Ст–БА с относительно низкими коэффициентами полидисперсности (см. табл. 4). Показано, что в случае дополнительного введения в полимеризационную смесь БП в качестве инициатора скорость полимеризации значительно увеличивается, но степень контроля молекулярно-массовых характеристик при этом понижается ($M_w/M_n \approx 2$).

В работах^{142–146} испытан иной способ генерирования стабильных нитроксильных радикалов *in situ* на основе бинарных систем амин – окислитель. В отличие от описанных выше работ процесс проводили в одну стадию в присутствии

ацилпероксидов, пероксиэфиров и гидропероксидов, одновременно являющихся и инициаторами полимеризации, и окислителями аминов. Исследованы амины различного строения: первичный *трет*-бутиламин (ТБА) и вторичные ди-*трет*-бутиламин (ДБА), ТЕМП и ТЕМОП.

Прямые доказательства образования в исследуемых полимеризационных системах нитроксильных радикалов из вторичных аминов получены методом ЭПР. При этом образование нитроксильных радикалов происходит при использовании именно пероксидных и гидропероксидных инициаторов. Как и следовало ожидать, в случае применения ДАК как инициатора в присутствии аминов образования нитроксильных радикалов в процессе полимеризации не зафиксировано, поскольку азосоединения не способны окислять амины до нитроксидов.^{142–145}

На примере полимеризации ММА в присутствии системы ДБА–ДПК показана возможность образования нитроксильных радикалов в выбранных условиях и доказано их непосредственное участие в процессе регулирования роста цепи при 65°C.¹⁴³ Установлено, что введение в полимеризационную систему ДБА приводит к вырождению гелевого эффекта и линейному росту ММ с конверсией. Наилучший контроль роста цепи при использовании бинарной системы ДБА–ДПК наблюдается в случае незначительного избытка ДБА относительно ДПК. Однако в случае применения данной системы заметно существенное уширение ММР и увеличение коэффициентов полидисперсности в ходе процесса (см. табл. 4), хотя при глубоких степенях превращения мономера для ПММА, синтезированного с участием ДПК, значения M_w/M_n выше, чем для ПММА, синтезированного в присутствии ДБА. Данный факт свидетельствует о том, что при полимеризации ММА с участием ДБА и ДПК только часть полимерных цепей растет по механизму обратимого ингибирования. Высокие коэффициенты полидисперсности ПММА обусловлены реализацией ряда побочных процессов (передачей цепи на амин, реакциями вторичного каталитического ингибирования, наиболее характерного для метакриловых мономеров, бимолекулярным обрывом растущих цепей, гомолитическим распадом пероксидов в присутствии аминов), о чем свидетельствует увеличение начальной скорости полимеризации в присутствии ДБА.¹⁴³

Анализ кинетических закономерностей полимеризации стирола в присутствии различных вторичных аминов подтверждает, что ДБА и ТЕМП по сравнению с ТЕМОП оказывают более существенное влияние на общую скорость полимеризации. Кроме того, различается их воздействие и на молекулярно-массовые характеристики продукта. В случае введения в полимеризационную систему ДБА и ТЕМП наблюдается линейная зависимость ММ от конверсии, что является одним из признаков контролируемой радикальной полимеризации. Однако полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии ТЕМП и особенно ДБА, сравнительно высока и заметно возрастает с конверсией (см. табл. 4). Вероятно, увеличение коэффициента полидисперсности в процессе полимеризации связано с участием амина в ряде перечисленных побочных процессов.^{142,145} При полимеризации стирола в присутствии системы ТЕМОП–БП¹⁴⁵ зависимость ММ и полидисперсности от конверсии носит классический характер, соответствующий традиционным радикальным инициаторам. В выбранных условиях ТЕМОП не оказывает контролирующего воздействия ни на кинетические параметры полимеризации, ни на молекулярно-массовые характеристики. Логично предположить, что в данном случае снятие гелевого эффекта обусловлено реакцией передачи цепи на ТЕМОП благодаря

наличию у последнего подвижного атома водорода при атоме азота. Анализируя процессы синтеза ПС в присутствии наиболее эффективных регуляторов — алифатического амина ДБА и циклического амина ТЕМП, — следует заметить, что полимеризация до высоких степеней превращения в присутствии ТЕМП протекает с меньшей скоростью по сравнению с процессом в присутствии ДБА. Однако с точки зрения контроля молекулярно-массовых характеристик ПС наиболее предпочтителен ТЕМП (см. табл. 4).

Влияние температуры на гомополимеризацию стирола исследовано на примере наиболее эффективного циклического амина ТЕМП.¹⁴⁵ При повышении температуры до 120 и 130°C добавки ТЕМП оказывают такое же влияние на параметры полимеризации стирола, что и при 100°C. Как и ожидалось, с увеличением температуры общая скорость полимеризации стирола в присутствии ТЕМП возрастает. В меньшей степени температурный режим полимеризации влияет на абсолютные значения средневязкостной и среднечисленной ММ полимера, при этом также наблюдается линейный рост ММ с конверсией. Однако полидисперсность образцов ПС в ходе процесса полимеризации возрастает (см. табл. 4). Увеличение коэффициентов полидисперсности с повышением температуры полимеризации становится более ощутимым, что свидетельствует о существенном вкладе побочных реакций, приводящих к уширению молекулярно-массового распределения образцов.

С целью доказательства осуществления контроля роста полимерной цепи по «псевдоживому» механизму в присутствии бинарных систем амин–окислитель осуществлен синтез блок-сополимеров ПС–ПММА с участием вторичных аминов ДБА и ТЕМП.^{142,145} Однако блок-сополимеры характеризуются достаточно высокой полидисперсностью, особенно полученные в присутствии ДБА.

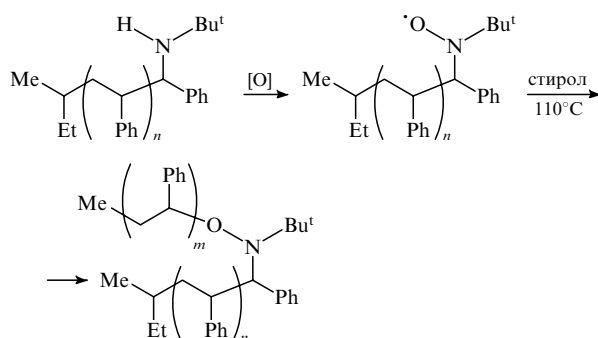
Установлено,¹⁴⁵ что в отличие от гомополимеризации стирола в случае сополимеризации стирола с АН (инициатор — БП) ТЕМП малоэффективен как регулятор роста цепи. Влияние амина на кинетические закономерности сополимеризации проявляется при сравнительно высоких концентрациях добавки. Однако даже в этом случае его наличие в полимеризационной системе практически не сказывается на молекулярно-массовых характеристиках сополимеров. При этом коэффициенты полидисперсности образцов существенно возрастают с увеличением конверсии (см. табл. 4), что свидетельствует о неконтролируемом процессе сополимеризации стирола с АН в присутствии бинарной системы ТЕМП–БП.

На примере стирола и алифатического амина (ДБА) изучалась эффективность другого окислительного агента — Bu^tOON (ТБГП).¹⁴⁴ При его использовании в качестве окислителя и инициатора полимеризации введение ДБА в систему приводит к увеличению начальной скорости полимеризации стирола. В целом синтез ПС в присутствии системы ТБГП–ДБА проходит без гелевого эффекта. Кривые ММР для всех полученных образцов полистирола унимодальные независимо от концентрации амина и конверсии мономера. Наиболее выраженные признаки реализации механизма обратимого ингибирования наблюдаются при концентрации амина 1.0 мол.%. При этом значение M_n линейно возрастает с ростом конверсии. Однако коэффициенты полидисперсности образцов, достаточно низкие на начальных степенях превращения, существенно возрастают в ходе процесса (см. табл. 4).¹⁴⁴

Как отмечалось выше, первичные амины при окислении на одной из стадий также способны генерировать нитроксильные радикалы (реакция (15)). В работах^{101,142} на при-

мере ТБА изучено влияние первичных аминов на процесс полимеризации стирола в присутствии БП как окислителя и инициатора полимеризации. В отличие от вторичных аминов введение в систему ТБА не оказывает столь положительного влияния на кинетические параметры полимеризации и, в частности, на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Наиболее существенное ингибирующее влияние ТБА проявляется при концентрации 8.0 мол.%. Характер влияния ТБА на ММ, ММР и коэффициенты полидисперсности полимеров также определяется концентрацией добавки. При введении 8.0 мол.% амина наблюдается линейный рост средневязкостной ММ с конверсией. Однако с уменьшением концентрации добавки (до 2 мол.%) возрастает вклад неконтролируемого процесса, и, как следствие, кривая зависимости ММ от конверсии имеет излом, характерный для полимеризационных процессов, протекающих с гелем-эффектом. При введении амина в более низких концентрациях (1.0 мол.%) коэффициенты полидисперсности синтезированного ПС относительно невысоки (см. табл. 4), причем ММР является унимодальным. С увеличением концентрации амина кривые ММР, начиная с 40%-ной конверсии, значительно уширяются и приобретают бимодальный характер. Коэффициенты полидисперсности образцов, полученных в присутствии 2–8 мол.% ТБА (см. табл. 4), при высоких степенях превращения достаточно высоки ($M_w/M_n = 2.1$). Особенности полимеризации стирола в присутствии системы ТБА – БП, вероятно, обусловлены заметным вкладом ряда побочных процессов (передачи цепи, окисления амина с образованием нерадикальных продуктов и т.п.), что и приводит к росту полидисперсности образцов. Не исключено, что происходят накопление и последующее участие в процессе полимеризации Bu^tNO_2 , образующегося при окислении амина бензоилпероксидом (реакция (15)). Особенности полимеризации стирола в присутствии Bu^tNO_2 рассмотрены в разделе III.4.

Следует отдельно остановиться на работах^{147, 148}, в которых предложен метод полимеризации *in situ* с участием олигомерных и полимерных аминов с ММ в интервале от 650 до 2795.



Авторами данных работ показано, что введение олигомерного заместителя в структуру вторичного амина существенным образом сказывается на кинетических параметрах полимеризации и молекулярно-массовых характеристиках ПС и сополимеров Ст–АН, БА–Ст–АН. Как и в случае низкомолекулярных аминов (ТЕМП и ТЕМОП), в качестве окислителя использовали перуксусную кислоту без дополнительного введения инициатора радикальной полимеризации. Окисление высокомолекулярных аминов проводили непосредственно в смеси амин–окислитель–мономер при комнатной температуре в течение непродолжительного времени

(0.5–1 ч). В дальнейшем процесс полимеризации стирола, а также сополимеризации Ст–АН, БА–Ст–АН осуществляли при повышенных температурах ($95–110^\circ C$).

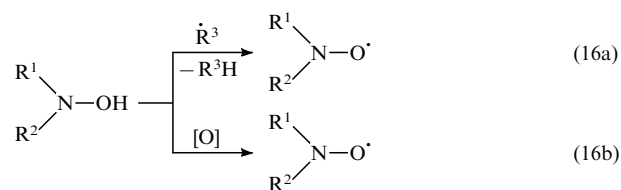
Отличительной особенностью систем на основе олигомерных (полимерных) аминов является высокая скорость КРП по сравнению со скоростью в случае рассмотренных выше низкомолекулярных аналогов и низкомолекулярных алкоксиаминов. Так, в случае гомополимеризации стирола до глубокой конверсии (80%) процесс протекает за 9.5 ч при $110^\circ C$, а статистическая сополимеризация стирола с АН реализуется на 90% всего за 2.3 ч. При этом полидисперсность синтезированных образцов хотя и несколько возрастает в процессе полимеризации, но остается невысокой: для ПС коэффициенты полидисперсности с ростом конверсии изменяются в интервале от 1.25 до 1.5, а для сополимера БА–Ст–АН от 1.56 до 1.75. Для сополимеров Ст–АН при глубокой конверсии в зависимости от используемого олигомерного амина с различной ММ значения M_w/M_n варьируют от 1.44 до 1.88.

Теми же авторами с участием той же системы осуществлена постполимеризация стирола при $110^\circ C$ с заранее выделенным макроинициатором с $M_n = 30\,000$ и $M_w/M_n = 1.33$. Постполимеризация протекала с высокой скоростью (конверсия составляла 64% за 4 ч), при этом экспериментальное значение ММ полистирола ($M_n = 68\,000$) возрастало и хорошо соответствовало теоретически рассчитанному. Коэффициент полидисперсности хотя и несколько увеличивался в течение процесса, но все же оставался невысоким (~ 1.45).^{147, 148}

Рассмотренные в данном разделе в качестве предшественников стабильных нитроксильных радикалов низкомолекулярные амины имеют существенные преимущества перед низкомолекулярными алкоксиаминами по стоимости и коммерческой доступности, что является весьма важными факторами для практической реализации процесса. Однако в целом, критически анализируя особенности полимеризации в присутствии бинарных систем амин–окислитель, можно заключить, что, хотя выбранные добавки и способны выступать в качестве агентов КРП, существенный вклад различных побочных процессов в ряде случаев приводит к возрастанию полидисперсности образцов в ходе полимеризации; это является существенным недостатком системы.

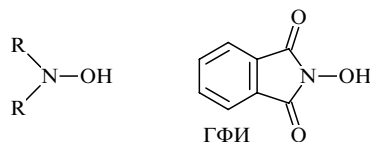
2. Гидроксиламины в контролируемом синтезе полимеров

Гидроксиламины являются одним из эффективных источников нитроксильных радикалов. С одной стороны, *N,N*-дизамещенные гидроксиламины способны генерировать нитроксильные спин-аддукты посредством взаимодействия с активными радикалами по S_R2 -механизму (реакция (16a)). С другой стороны, соединения подобного типа в зависимости от строения могут достаточно легко окисляться с образованием стабильных нитроксильных радикалов на воздухе либо при взаимодействии с различными окисляющими агентами (реакция (16b)).



Следует отметить, что гидросиламины широко использовались в качестве ингибиторов полимеризации виниловых мономеров и стабилизаторов полимеров начиная с 70-х гг. XX в.^{149–152} И в настоящее время не утрачен интерес к ним как регуляторам эмульсионной полимеризации. Так, в работе¹⁵³ были проведены исследования по использованию *N,N*-диалкил- и -диарилзамещенных гидросиламинов в качестве ингибиторов радикальной полимеризации.

Японскими учеными запатентованы исследования по контролируемой полимеризации виниловых мономеров в присутствии циклических и алифатических гидросиламинов с использованием различных инициаторов радикальной полимеризации (органических пероксидов и гидропероксидов, азосоединений).^{154,155} В качестве примеров описаны процессы полимеризации стирола в присутствии *N,N*-диэтилгидросиламина (ДЭГА) и *N*-гидроксифталимида (ГФИ) с БП. Показано, что проведение «предреакции» при 95°C в течение 3.5 ч с дальнейшим повышением температуры полимеризации до 130°C позволяет синтезировать узкодисперсный ПС (табл. 5).



R = Et (ДЭГА), Bu^t (ДБГА), n-C₁₈H₃₇ (ДОГА).

При проведении одностадийной полимеризации^{154,155} при 130°C контроль молекулярно-массовых характеристик менее эффективен, полидисперсность ПС несколько возрастает (см. табл. 5). Следовательно, в этом случае в системе протекает несколько конкурирующих процессов: иницирование полимеризации бензоилпероксидом, окисление гидросиламина пероксидом и отрыв атома водорода от

гидросиламина активными радикалами. Следует отметить, что при 95°C также наблюдалось образование ПС. Это подтверждает возможность протекания аналогичных процессов и при более низкой температуре. Однако для получения полимеров с узким ММР наиболее удачным оказался двухстадийный подход, заключающийся в первоначальном окислении гидросиламина до нитроксильного радикала при более низкой температуре с последующим проведением процесса КРП в высокотемпературном режиме, когда возможна обратимая рекомбинация радикалов роста и нитроксидов. Авторы предполагают, что в присутствии гидросиламинов реализуется контролируемый процесс, хотя четких доказательств данного механизма не приводится, в частности, не представлены данные об осуществлении пост- и блок-сополимеризации.

Исследована эффективность ДБГА как источника нитроксильных радикалов, регуляторов роста цепи, при полимеризации ММА и стирола с участием различных окислителей.^{146,156} Показано, что при проведении полимеризации ММА в присутствии ДПК как инициатора при 50°C гидросиламин оказывает существенное влияние на скорость полимеризации в стадии автоускорения, значительно уменьшая гель-эффект. Зависимость ММ полимера от конверсии при введении ДБГА носит линейный характер, однако коэффициенты полидисперсности полимеров, начиная с конверсии 30%, заметно увеличиваются в ходе процесса (см. табл. 5).

Аналогичные результаты получены и при полимеризации стирола в присутствии ДБГА и БП в качестве инициатора при 100°C.¹⁵⁶ Образование радикала Bu₂NO[•] (ДБН) в результате окисления ДБГА бензоилпероксидом подтверждено методом ЭПР. В спектре ЭПР наблюдается триплет с константой расщепления на атоме азота $a_N = 15.5$ Гс, принадлежащий этому радикалу. Последний и выступает в качестве регулятора роста цепи. В отличие от ПММА полистирол,

Таблица 5. Основные показатели полимеризации виниловых мономеров в присутствии гидросиламинов как предшественников стабильных нитроксильных радикалов.

Гидросиламин	Условия получения алкоксиамины ^a	Полимер	Инициатор	T, °C	Соотношение инициатор:гидроксиламин	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Ссылки
ДЭГА	А	ПС	БП	130	1:0.5	2	21	40	1.53	154, 155
		ПС	БП	130	1:0.5	8	75	78	1.30	154, 155
	В	ПС	БП	130	1:0.5	1	12	24	2.01	154, 155
		ПС	БП	130	1:0.5	6	89	77	1.64	154, 155
		ПС	БП	95	1:0.3	1	31	34	1.52	154, 155
		ПС	БП	95	1:0.3	3	70	53	1.51	154, 155
ГФИ	А	ПС	БП	130	1:0.5	2	10	56	1.82	154, 155
		ПС	БП	130	1:0.5	8	56	152	1.71	154, 155
ДБГА	В	ПММА	ДПК	50	1:0.15	2	10	137	1.7	156
		ПММА	ДПК	50	1:0.15	6	85	400	2.9	156
		ПС	БП	100	1:0.4	0.5	18	6	1.9	156
		ПС	БП	100	1:0.4	2.5	77	16	1.5	156
		ПС	ДАК	70	1:0.6	5	13	17	1.5	156
		ПС	ДАК	70	1:0.6	10	76	27	1.9	156
ДОГА	В	ПС–ПБА ^b	БП	130	1:0.5	6	98	139	2.3	86
		ПС–ПБА	БП	130	1:2	6	63	85	1.9	86

^a А — получение алкоксиамины *in situ* в две стадии с первоначальным прогревом при 95°C в среде мономера, В — получение алкоксиамины *in situ* в одну стадию в среде мономера; ^b блок-сополимер.

синтезированный в указанных условиях, характеризуется более низкой полидисперсностью, причем значение M_w/M_n уменьшается с увеличением степени полимеризации (см. табл. 5).

Наряду с окислением (реакция (16b)) один из вероятных механизмов образования стабильных нитроксильных радикалов *in situ* из гидроксиламинов состоит в отрыве атома водорода от ОН-группы (реакция (16a)). Особенности реализации этого процесса на примере ДБГА были исследованы при полимеризации стирола в присутствии ДАК при 70°C.¹⁵⁶ Наблюдались основные закономерности, характерные для КРП, в том числе уменьшение гелевого эффекта и линейный рост ММ с конверсией. При этом, хотя коэффициент полидисперсности образцов, полученных в присутствии ДБГА, при высоких степенях превращения был меньше, чем для образцов, синтезированных с участием ДАК без ДБГА ($M_w/M_n = 3.2$), с ростом конверсии он все же возрастал, в отличие от образцов, полученных в присутствии системы БП–ДБГА (см. табл. 5). Наблюдаемые различия свидетельствуют о том, что при проведении полимеризации в присутствии гидроксиламинов пероксиды являются более эффективными окислителями, чем азосоединения.

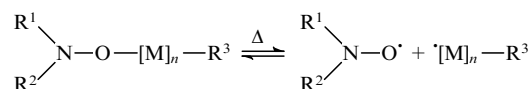
На основании полученных данных авторы работы¹⁵⁶ предполагают, что в присутствии ДБГА возможна реализация КРП метилметакрилата и стирола. Однако, как и в предыдущих работах японских исследователей,^{154, 155} не приведены прямые доказательства (синтез пост- и блок-сополимеров), позволяющие однозначно трактовать механизм полимеризации.

Предложено⁸⁶ также применять в качестве регуляторов полимеризации гидроксиламины, содержащие длинные (олигомерные) алкильные цепи. В частности, как источник стабильных нитроксильных радикалов использовался *N,N*-диоктадецилгидроксиламин (ДОГА). Синтез ПС проводили в течение 24 ч при 130°C. Роли инициатора и окислителя одновременно играл БП. Однако другие характеристики процесса и параметры полученных полимеров в данном патенте не указаны. Установлено, что синтезированный в указанных условиях ПС выступает в качестве макроинициатора полимеризации БА. Синтез блок-сополимеров проводили при аналогичной температуре (130°C), молекулярно-массовые характеристики образцов представлены в табл. 5.

Гидроксиламины, рассмотренные в данном разделе, являются весьма перспективными предшественниками стабильных нитроксильных радикалов. Обладая такими же достоинствами, что и амины (коммерчески доступные либо легко синтезируемые соединения), они имеют важное преимущество: способность превращаться *in situ* в нитроксильные радикалы не только под действием окислителей, но и при реакции с традиционными непероксидными инициаторами радикальной полимеризации, что существенно расширяет область промышленного применения данных добавок.

3. Алкоксиамины как мономолекулярные инициаторы и регуляторы роста цепи

Одним из способов генерирования нитроксильных радикалов *in situ* является метод термического разложения алкоксиаминов, который достаточно подробно описан в ряде обзоров.^{6, 8, 10, 13, 157, 158} Связь С–О в производных алкоксиаминов термически нестабильна и при нагревании распадается с образованием иницирующего радикала и нитроксильного спин-аддукта в стехиометрическом соотношении 1 : 1.



М — остаток мономера.

Преимуществом данных систем по сравнению с описанными выше и бимолекулярными композициями на основе нитроксидов является однозначно определенная природа и концентрация инициатора. Это дает возможность с привлечением математического аппарата более четко описывать кинетические закономерности полимеризации и прогнозировать молекулярно-массовые характеристики полимеров. Алкоксиамины позволяют достичь высокой степени контроля над полимерной структурой благодаря подавлению побочных реакций, увеличивающих полидисперсность.

Использование нитроксидов в качестве регуляторов радикальной полимеризации берет начало от пионерских работ по исследованию механизма радикального инициирования и разработке эффективных «ловушек» углеродцентрированных радикалов. В начале 80-х гг. XX в. было показано, что при сравнительно невысоких температурах (40–60°C) нитроксильные радикалы типа ТЕМПО способны реагировать с полимерными радикалами,^{159, 160} существенно влияя на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. В нашей стране аналогичные исследования начинались даже несколько ранее. Так, было предложено¹⁶¹ использовать в качестве ингибиторов радикальной полимеризации различные нитроксильные моно- и бирадикалы. Изучено ингибирующее влияние нитроксильных радикалов различного строения на радикальную полимеризацию стирола и (мет)акриловых мономеров в интервале температур 60–80°C.^{162–165} Продуктами этих взаимодействий были производные алкоксиаминов, достаточно стабильные при указанных температурах и не участвующие в дальнейших реакциях. Авторы работы¹⁶⁶ усовершенствовали метод ингибирования полимеризации нитроксильными радикалами, впервые сообщив о «живой» природе радикальной полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО при 130°C.

К настоящему времени предложен широкий спектр различных методов синтеза алкоксиаминов, включающий как специфические подходы, так и традиционные методики получения посредством разложения радикальных инициаторов в присутствии различных нитроксидов.^{10, 167} Следует отметить, что на данный момент полимеризация с участием алкоксиаминов является наиболее изученным направлением КРП. Обоснование кинетических закономерностей указанных процессов, а также наиболее подробное описание практического применения «псевдоживой» радикальной полимеризации с целью получения блок- и графт-сополимеров, дендримеров и звездообразных полимеров изложено в ряде работ^{6, 8, 10, 13, 157, 158}.

Наряду с существенными достижениями в синтезе узкодисперсных полимеров существует ряд проблем, главные из которых — необходимость применения высоких температур полимеризации (120–145°C) и низкая скорость процесса. Так, для достижения высокой конверсии при полимеризации стирола даже при 120°C необходимо более 2 сут. Следует также отметить, что круг мономеров, полимеризацию которых удастся регулировать с использованием производных ТЕМПО, весьма ограничен: это гомополимеризация стирола и его аналогов, а также статистическая сополимеризация или получение блок-сополимеров стирола с некоторыми другими мономерами.

Разработан ряд подходов, позволяющих увеличить скорость полимеризации:

— повышение концентрации активных радикалов, иницирующих полимеризацию, за счет введения в систему высокотемпературных инициаторов (например, пероксида кумола, ТБГП и др.);

— снижение стационарной концентрации стабильного радикала путем введения специальных реагирующих с ним добавок (наиболее эффективными в этом отношении оказались сахара, альдегиды и уксусный ангидрид);

— поиск новых медиаторов роста цепи на основе пространственно затрудненных алкоксиаминов различного строения, характеризующихся более высокими значениями константы скорости диссоциации по сравнению с производными ТЕМПО.

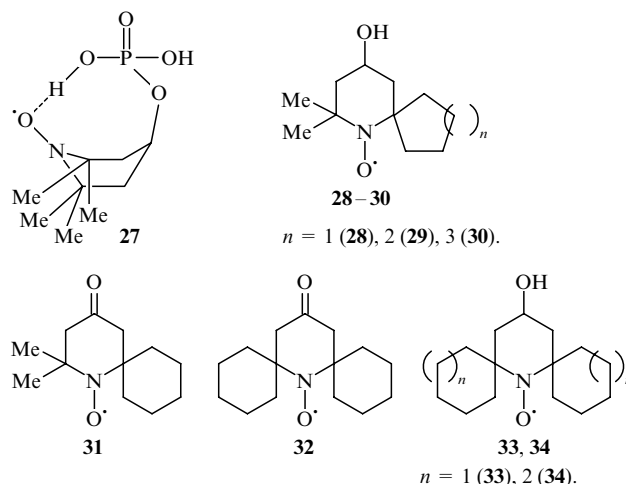
Первые два способа, с которыми читатель может познакомиться в ряде обзорных работ,^{8, 10, 13, 158} позволяют уменьшить время полимеризации и повысить молекулярную массу полимера. Однако в целом возможности этих методов повышения скорости КРП весьма ограничены, так как любое вмешательство в процесс реиницирования – роста – обратимого обрыва неизбежно приводит к уширению ММР. Естественно, что включение любой новой реакции нарушает стационарный режим процесса в результате необратимого вывода нитроксидов из системы и, соответственно, способствует повышению вероятности квадратичного обрыва (т.е. появлению дополнительно числа «мертвых» цепей и уменьшению числа растущих цепей).

Очевидно, что для преодоления недостатков, наблюдаемых при полимеризации в присутствии ТЕМПО, более эффективным решением является изменение структуры используемых нитроксильных спин-аддуктов, входящих в состав алкоксиаминов. В отличие от иницирующего радикала, который участвует только в начальных стадиях полимеризации, регулирующий радикал вовлечен в многочисленные реакции обратимого обрыва и реиницирования, и, следовательно, изменения в его структуре будут оказывать существенный эффект на стадию роста и процесс полимеризации в целом.

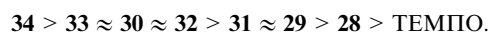
Первоначальные попытки разработать новые регуляторы роста полимерной цепи были связаны с применением различных производных ТЕМПО.^{168–170} Так, введение полимерных¹⁷¹ или дендримерных фрагментов¹⁷² в положение 4 ТЕМПО либо использование мономера, содержащего нитроксильную группу,¹⁷³ полимеризация которого будет приводить к формированию полимерных нитроксильных радикалов, позволило несколько снизить температуру синтеза полистирола (с 140 до 120°C). Предложено⁹⁸ использовать производное ТЕМПО (соединение 27), содержащее в положении 4 фосфатную группу. Образующиеся в подобных нитроксилах внутримолекулярные водородные связи стабилизируют радикалы, что приводит к ослаблению связи C–ON< и увеличению скорости полимеризации стирола.

Однако наиболее эффективным оказался подход, заключающийся во введении стерически затрудненных групп в положения 2 и 6 пиперидиновых нитроксилов. Так, в работах японских ученых^{174–176} показана возможность осуществления «низкотемпературной» полимеризации стирола (70–110°C) в присутствии пространственно затрудненных аналогов ТЕМПО и соответствующих алкоксиаминов. Стерические затруднения в ТЕМПО создаются путем введения в α-положения к группе >N–O• объемных заместителей, в частности спиро-структур. В качестве регуляторов роста использовали нитроксильные радикалы 28–33, а также синтезированные на их основе алкоксиамины. В присутствии

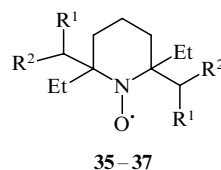
таких пространственно затрудненных нитроксильных радикалов и алкоксиаминов основные закономерности «псевдоживой» радикальной полимеризации наблюдаются уже при 70°C.



В дальнейшем была исследована полимеризация стирола в присутствии еще более пространственно затрудненного нитроксильного радикала 34 и различных алкоксиаминов на его основе.¹⁷⁷ Установлено, что «псевдоживой» характер полимеризации стирола наблюдается при 70°C, при этом ПС имеет низкую полидисперсность (табл. 6). Повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону распада аддуктов радикала роста с нитроксидом либо соответствующих алкоксиаминов и, следовательно, к уменьшению вклада «псевдоживого» характера полимеризации. Так, при проведении полимеризации при 120°C ПС имеет коэффициент полидисперсности >1.7 при конверсии 75%. В целом на основании проведенных исследований по полимеризации стирола в присутствии нитроксилов со спиро-структурой^{174–177} данные нитроксиды по эффективности в низкотемпературной КРП можно расположить в следующем порядке:



В работах^{80, 178} осуществлена низкотемпературная полимеризация стирола в присутствии алкоксиаминов на основе 2,6-замещенных нитроксилов пиперидинового ряда (соединения 35–37). Установлено, что «живой» процесс полимеризации стирола в присутствии нитроксилов с силилокси-алкильными группами и алкоксиаминов на основе данных нитроксилов реализуется в температурном интервале 70–105°C с образованием узкодисперсного ПС (см. табл. 6). При этом показано, что введение таких пространственно затрудненных группировок в нитроксильный фрагмент алкоксиамина в большей степени отражается не на снижении константы скорости диссоциации соответствующих алкоксиаминов, а на снижении константы скорости рекомбинации устойчивого нитроксила с макро-радикалом роста.



R¹ = OSiBu₃ⁿ, R² = H (35); R¹ = OSiMe₃; R² = Me (36), Prⁱ (37).

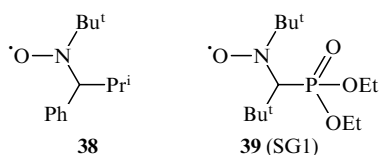
Таблица 6. Основные характеристики процесса «псевдоживой» полимеризации мономеров разной природы с участием нитроксидов и алкоксиаминов.

Мономер	Нитроксил и(или) алкоксиамин ^a	<i>T</i> , °C	Время, ч	Конверсия, %	<i>M_n</i> · 10 ⁻³	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Ссылки
Стирол	R-33, R = MePhCH	80	400	~ 70	—	1.22	174
	R-34, R = Me(MeCO ₂)CH	70	800	~ 70	60	1.25	177
	R-35, R = MePhCH	105	15	85	10	1.12	178
	R-36, R = MePhCH	70	26	56	7	1.16	80
	R-37, R = MePhCH	70	6	59	10	1.39	80
	R-38, R = MePhCH	123	18	~ 90	22	1.14	179
	R-39, R = MePhCH	90	28	55	10	1.17	180
	MONAMS	90	49	65	13	1.55	180
	MONAMS	120	4	75	14	1.31	180
	BlocBuilder [®]	90	65	58	11	1.23	180
	BlocBuilder [®]	120	4	90	25	1.12	180
	R-40, R = BzOCH ₂ (Ph)CH	104	7	34	14	1.10	181
Хлорметил-стирол	R ₂ -41, R = MePhCH	70	264	65	46	1.18	182
	ТЕМПО	130	—	80	24	1.33	183
Метил-стирол	4-МеО-ТЕМПО	125	171	98	5	1.24	168
4-Винил-пиридин	ТЕМПО	138	9	56	40	1.38	184
Изопрен	R-39, R = MePhCH	110	1.3	54	61	1.15	185
	R-ТЕМПО, R = MePhCH	145	4	25	21	1.33	186
БА	R-38, R = MePhCH	120	36	~ 75	20	1.08	187
	R-ТЕМПО, R = MePhCH	145	5	65	46	1.55	186
	R-38, R = MePhCH	123	2	90	27	1.44	179
	R-42a, R = MePhCH ^b	125	6	41	8	1.20	188
	MONAMS ^b	90	87	64	10	1.26	180
	MONAMS ^b	120	4	65	12	1.36	180
	BlocBuilder [®]	120	1.5	92	20	1.3	180
	R-42b, R = MePhCH ^b	90	72	56	10	1.16	188
	R-42c, R = Pr ⁱ PhCH ^b	125	6	49	14	1.18	188
	R-35, R = MePhCH	70	96	34	6	2.12	80
	R-36, R = MePhCH	70	87	88	11	1.16	80
	R-37, R = MePhCH	70	3	82	13	1.38	80
	R-40, R = BzOCH ₂ (Ph)CH	124	5	50	7	1.56	181
	R-43, R = MePhCH,	90	—	60	60	1.3	189
	Me(4-MeO ₂ CC ₆ H ₄)CH						
	ДБН	120	—	30	6	1.42	190
	R ₂ -41, R = MePhCH	70	264	24	22	1.64	182
Этилакрилат	R-43, R = MePhCH,	90	—	—	—	1.5	189
	Me(4-MeO ₂ CC ₆ H ₄)CH						
АН	R-38, R = MePhCH ^b	120	—	—	55	1.13	179
<i>N,N</i> -Ди-метил-акриламид	R-38, R = MePhCH ^b	120	—	—	48	1.21	179
	R-39, R = MePhCH	110	33	64	16	1.54	185
Акриловая кислота	R ₂ -41, R = MePhCH	70	216	69	24	1.47	182
	MONAMS	120	5	90	9	1.4	191
ММА	ТЕМПО	120	0.3	15	12	2.4	192
	BlocBuilder [®] (см. ^c)	90	1.5	56	24	1.21	193
	BlocBuilder [®]	45	0.5	9	22	1.39	71
	R-44, R = PhOC(O)CMe ₂ ,	100	8	65	17	1.35	55
	(4-O ₂ NC ₆ H ₄)OC(O)CMe ₂						

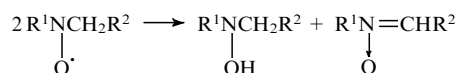
^a Алкоксиамины указаны как производные нитроксидов R—O—N $\leq$ или приведены их специальные обозначения, строение всех соединений см. в тексте; ^b в присутствии небольших количеств аналогичного по структуре нитроксила; ^c полимеризация осуществлялась в присутствии небольшого количества стирола (4.4–8.8%).

Более эффективный путь контролируемого синтеза макромолекул заключается в поиске новых нитроксидов и алкоксиаминов, не имеющих структурного подобия с ТЕМПО. Так, использование ДБН и алкоксиаминов на его основе позволило проводить контролируемый синтез полимеров при температурах 90–100°C.¹⁹⁴

Наиболее значительным прорывом в указанном направлении исследований было использование алифатических нитроксидов **38** и **39** (SG1). Существенная особенность нитроксидов **38**, **39** состоит в присутствии атома водорода у одного из α -углеродных атомов, в отличие от двух четвертичных α -атомов углерода в ТЕМПО и всех нитроксилах, рассмотренных выше. Примеры таких новых регуляторов роста полимерной цепи описаны в работах^{72, 179, 195–197}. Так, использование радикалов типа **38** и **39** позволило значительно улучшить эффективность полимеризации и расширить ряд мономеров, способных полимеризоваться по механизму SFRP (см. табл. 6).

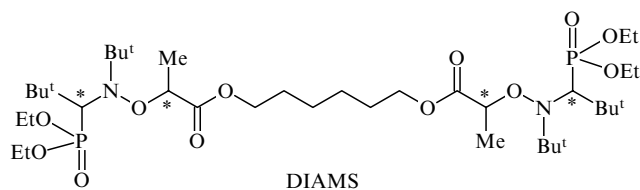
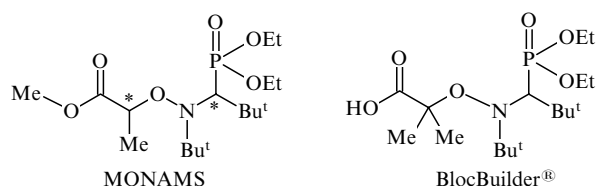


Следует отметить, что если на одном из α -углеродных атомов по отношению к нитроксильному фрагменту находится атом водорода, то возможно диспропорционирование нитроксильных радикалов. Естественно, что устойчивость таких радикалов зависит от констант диспропорционирования.²⁹ Диалкилнитроксиды с первичными и вторичными заместителями диспропорционируют на соответствующие гидроксилы и нитрон по кинетическому закону второго порядка.



Однако установлено, что нитроксильные радикалы, содержащие у α -углеродного атома атом водорода, могут быть стабильными, если последний «плотно заперт» пространственными группировками в плоскости нитроксильной группы. В том случае, когда стерические напряжения, создаваемые данными группировками («объемность» этих групп), достаточно велики, нитроксиды подвергаются мономолекулярному распаду.^{198, 199} В то же время наличие атома водорода непосредственно у нитроксильной группы делает нитроксид нестабильным и вызывает его разложение при повышенных температурах, такие нитроксильные радикалы не используются для проведения «псевдоживых» процессов.

Французско-американская фирма Arkema начиная с 1995 г. ввела в коммерческий оборот ряд алкоксиаминов, основанных на стабильном радикале SG1.^{180, 200–204} К ним относятся монофункциональный алкоксиамин MONAMS и бифункциональный — DIAMS.



Подобные алкоксиамины в отличие от замещенных ТЕМПО способны диссоциировать на радикалы при температуре ~70–75°C. Данные реагенты имеют некоторые ограничения с точки зрения оптимального регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров, что связано с наличием хиральных атомов углерода. Алкоксиамины MONAMS и DIAMS представляют собой смеси диастереомеров, различающихся по энергии диссоциации связи C–ON, что приводит к неодновременному зарождению всех цепей. Наиболее универсальным оказался алкоксиамин метакрилового типа BlocBuilder®, позволяющий проводить КРП различных мономеров в температурном интервале 45–125°C.

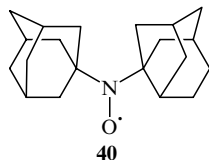
Действительно, в недавней работе¹⁸⁰ показано, что алкоксиамины Me(Ph)CH-**39**, MONAMS и BlocBuilder® способны эффективно контролировать полимеризацию не только стирола, но и БА. Алкоксиамин BlocBuilder® наиболее выгоден для контроля молекулярно-массовых характеристик, а также кинетических параметров полимеризации, поскольку не требуется вводить дополнительное количество исходного нитроксиды, а КРП стирола возможна при температуре ~90°C. Основные молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в присутствии алкоксиаминов, представлены в табл. 6.

В присутствии алкоксиаминов, выпускаемых фирмой Arkema, реализована не только гомополимеризация, но и статистическая сополимеризация различных мономеров. Например, соединение BlocBuilder® применялось для синтеза сополимеров стирол–акриловая кислота,^{205, 206} MMA–Ст, этилметакрилат–стирол, БМА–Ст,²⁰⁷ Ст–тБМА.²⁰⁸ Соплимеризацию проводили как в блоке, так и в растворе в температурном интервале 90–120°C, в большинстве случаев синтезированные полимеры характеризовались коэффициентами полидисперсности 1.23–1.46. Выделенные продукты статистической сополимеризации в дальнейшем способны выступать в качестве макроинициаторов. Монофункциональный алкоксиамин MONAMS был использован для КРП акриловой кислоты,^{191, 209} 2-(диэтиламино)этилакрилата,²¹⁰ 2-гидроксиэтилакрилата,²¹¹ сополимеризации Ст–БА.²¹²

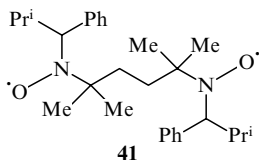
Моно- и бифункциональные алкоксиамины на основе нитроксиды SG1 позволяют целенаправленно создавать и контролировать надмолекулярную архитектуру макромолекул посредством осуществления блок-сополимеризации, синтеза мульти-блок-сополимеров, разветвленных и звездообразных полимеров.^{213–217} Благодаря уникальному строению алкоксиамин BlocBuilder® и ряд его производных широко используются для проведения эмульсионной и привитой полимеризации, полимеризации в водной среде и на поверхности,^{218–228} а также для получения наноструктурированных латексов.²²⁹

В недавно появившейся работе канадских ученых¹⁸¹ изучено влияние стерически затрудненного ди(1-адамантил)-нитроксиды (**40**) на процесс полимеризации. Установлено, что соответствующий ему алкоксиамин способен распадаться по связи C–O при ~100°C и регулировать процесс полимеризации стирола. Показано, что получаемый ПС характеризуется низкой полидисперсностью (~1.1). Повы-

шение температуры полимеризации приводит к увеличению полидисперсности ПС до 1.6 при конверсии 50%. Однако следует отметить, что в данном случае «псевдоживая» полимеризация, хотя и осуществляется при относительно низких температурах по сравнению с условиями, характерными для ТЕМПО, протекает довольно медленно. С целью увеличения скорости полимеризации вводились различные добавки: бензойная кислота, пиридин, глицериновый альдегид и камфорсульфоновая кислота.¹⁸¹

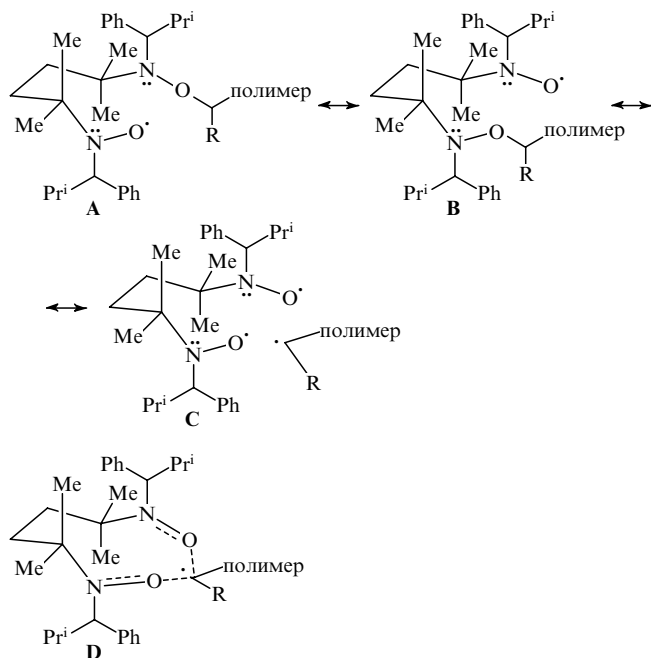


40



41

В работе¹⁸² в качестве низкотемпературных медиаторов предложены биснитроксил **41** и его аналог бис(алкоксиамин) — 2,5,5,8,11-гексаметил-3,10-дифенил-4,9-(1-фенилэтокси)-4,9-диазадодекан. Показано, что эти соединения способны эффективно контролировать молекулярно-массовые характеристики полистирола при температуре 70–110°C. Установлено, что константа гомолиза бис(алкоксиамина) в температурном интервале 85–105°C приблизительно в два раза больше, чем для аналогичных моноалкоксиаминов. Авторы предположили, что увеличение константы гомолиза связи C–O в данном бис(алкоксиамине) обусловлено стабилизацией образующегося мононитроксила (резонансные структуры A–C), в котором радикал делокализован по пяти атомам (структура D).



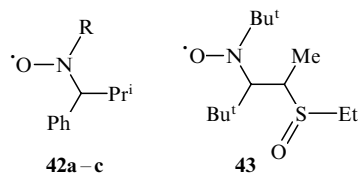
R = Alk, Ar.

Таким образом, варьируя строение нитроксильного и алкильного фрагментов в алкоксиаминах, можно оптимизировать температурные условия полимеризации стирола. Аналогичные закономерности наблюдаются при полимеризации производных стирола, содержащих гидроксильные, алкильные, эфирные группы или атомы галогенов в качестве заместителей в бензольном кольце.^{168, 183, 230, 231} Необходимо подчеркнуть, что природа заместителя в бензольном кольце

существенно влияет на скорость полимеризации. Электроноакцепторные заместители (Cl, CH₂Cl, CF₃) увеличивают скорость процесса на порядок.^{183, 230} Напротив, скорость полимеризации производных стирола с электронодонорными группами, например метилстиролов, намного ниже, чем для незамещенного стирола.¹⁶⁸

Первоначально считалось, что алкоксиамины способны эффективно регулировать только процесс полимеризации стирола и его аналогов. Поэтому до недавнего времени имелись лишь единичные данные, свидетельствующие о возможности использования подхода «псевдоживой» радикальной полимеризации для таких мономеров, как винилпирдин¹⁸⁴ и диены.¹⁸⁶ Однако с развитием новых подходов синтеза нитроксильных радикалов и различных алкоксиаминов, описанных в работах^{179, 187, 195–197}, открылись более широкие перспективы КРП; в частности, появилась возможность ее распространения на различные мономерные системы (акрилаты, акриламиды, 1,3-диены и АН).

В целом в последние десятилетия алкоксиамины и нитроксили различного строения успешно применяются для полимеризации акриловых мономеров, и первоначально сформировавшаяся точка зрения о невозможности полимеризации акриловых мономеров в условиях КРП с участием нитроксильных радикалов не имеет под собой объективных оснований. В ряде работ предложен широкий спектр алкоксиаминов, генерирующих соответствующие медиаторы роста цепи: ТЕМПО и его производные, пространственно затрудненные пятичленные циклические и различные алифатические нитроксили,¹⁷⁹ ДБН,^{190, 232} нитроксили **35–37** с силилоксиалкильными группами,^{80, 178} диадамантилнитроксил **40**,¹⁸¹ биснитроксил **41**,¹⁸² нитроксили **42** с различными заместителями,¹⁸⁸ β-фосфонилированные нитроксильные радикалы типа **39**,^{195–197} β-сульфонилированные нитроксильные радикалы типа **43**.¹⁸⁹



R = Me₂NC(O)(CH₂)₂CM₂ (a), Et₃C (b), Bu^tCH₂CM₂ (c).

Следует отметить, что в присутствии алкоксиаминов «псевдоживая» полимеризация реализуется не только для акрилатов, но и для 1,3-диенов,¹⁸⁷ акриловой кислоты,¹⁹¹ 4-винилпиридина,^{184, 185} N,N-диметилакриламида,^{179, 185} АН.¹⁷⁹

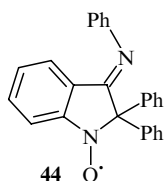
Как уже было сказано выше, до недавнего времени «псевдоживая» полимеризация ММА с участием стабильных нитроксильных радикалов считалась невозможной.^{192, 233, 234} Так, ММ поли(мет)акрилатов в присутствии ТЕМПО всегда ниже, чем ММ полистирола: полимеризация останавливается на конверсии 30–40%, при этом практически все цепи являются «неживыми».^{192, 233, 234} Основная причина такой ситуации в том, что алкоксиамины на основе ТЕМПО, содержащие α-метильную группу, подвержены реакциям диспропорционирования (реакция (13a)). Кроме того, нитроксильные радикалы, образующиеся при распаде алкоксиаминов, также эффективно взаимодействуют с макрорадикалом роста с переносом атома водорода и образованием гидроксиламина (реакция (13b)).²³⁵ Важность данной реакции позднее была подтверждена в работе²³⁶, где показано, что для ПММА-макрорадикала и ТЕМПО наряду с реком-

бинацией существенный вклад вносит диспропорционирование, доля которого, по оценке авторов, составляет как минимум 20%. Авторами работы²³⁷ показано, что при использовании нитроксила **39** как контролирующего агента данные реакции не протекают. Однако применение соединения **39** для полимеризации MMA при 120°C не дало положительных результатов: контроль роста полимерной цепи в приведенных условиях не наблюдался,⁷¹ что обусловлено высоким значением константы равновесной диссоциации.

Французскими учеными найден оригинальный выход из сложившейся ситуации:^{193, 238} полимеризацию MMA с участием алкоксиамина BlocBuilder® проводили в присутствии небольших количеств (4.4–8.8%) стирола при 90°C, т.е. фактически осуществлялась сополимеризация MMA со стиролом. При этом наблюдались все основные закономерности КРП. Добавление второго сомономера приводит к существенному снижению значения константы равновесной диссоциации, что позволяет провести контролируемый процесс полимеризации при 90°C. Полученный полимер способен к дальнейшему реиницированию и эффективно использовался для синтеза блок-сополимеров со стиролом и БА.^{193, 238}

В то же время столь высокие значения константы равновесия диссоциации третичных алкоксиаминов (в частности, BlocBuilder®) могут позволить инициировать процесс полимеризации MMA при более низких температурах (~50°C).⁷¹ Однако, вопреки ожиданиям, полимеризация MMA с применением данных алкоксиаминов является частично контролируемой только на начальных этапах процесса. Основная причина состоит в так называемом «эффекте предконцевого звена».⁷¹ Так, для макромолекулярного алкоксиамина на основе нитроксила **39**, в отличие от низкомолекулярных алкоксиаминов, даже при 45°C равновесие сильно смещено в сторону гомолиза по сравнению с его образованием (k_d больше в ~35 раз, а k_c меньше в ~100 раз по сравнению с модельными расчетами). В результате бимолекулярный обрыв активных радикалов становится преобладающим процессом, а свободный нитроксил не оказывает влияния на процесс полимеризации.

Впоследствии группой итальянских и французских ученых были разработаны новые алкоксиамины на основе стабильного нитроксильного радикала **44**.⁵⁵



Данные алкоксиамины оказались эффективными медиаторами контролируемой полимеризации MMA. В их присутствии, в отличие от производных ТЕМПО, полимеризация MMA протекает до глубокой конверсии (80%), что указывает на отсутствие реакций диспропорционирования даже в высоковязких средах. В случае алкоксиамина с *n*-нитрозамещенным алкильным фрагментом полимеризация MMA при 100°C идет в «псевдоживом» режиме до конверсии 60%, при этом наблюдается линейный рост ММ, а коэффициент полидисперсности ПММА при высоких степенях превращения составляет 1.3–1.4. Способность ПММА, полученного в присутствии алкоксиаминов на основе радикала **44**, к реиницированию была доказана на примере блок-сополимеризации с БА при 120°C. Однако из-за несопоставимости констант скоростей рекомбинации и диспропорционирования для этих

мономеров одновременного контроля полимеризации достичь не удалось. Процесс блок-сополимеризации останавливался после определенного времени, и в дальнейшем полимеризация протекала в неконтролируемом режиме.⁵⁵

Таким образом, алкоксиамины весьма эффективны как регуляторы роста цепи, причем строение нитроксильного радикала, входящего в состав алкоксиамина, оказывает определяющее влияние и на кинетические параметры процесса, и на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Несомненно, что, с практической точки зрения, актуальной задачей синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов проведения «псевдоживой» полимеризации в более мягком температурном режиме, приемлемом для радикальной полимеризации виниловых мономеров в условиях промышленного синтеза (<100°C). При этом особое внимание должно уделяться разработке алкоксиаминов, не вступающих в побочные реакции при обратимом ингибировании, а также способных эффективно регулировать полимеризацию мономеров различного строения.

V. Заключение

Анализ литературных данных, представленных в настоящем обзоре, свидетельствует о том, что поиск новых путей проведения КРП является одним из актуальных направлений химии полимеров. Рассмотренные варианты КРП с генерированием нитроксильных радикалов *in situ* весьма перспективны как подходы к синтезу полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. В основу указанных методов положен принцип применения коммерчески доступных предшественников для получения регуляторов роста цепи непосредственно в процессе полимеризации. Кроме экономического преимущества, основным достоинством использования подобных подходов является возможность целенаправленного формирования структуры нитроксильного радикала и алкоксиаминов посредством подбора условий проведения процесса (выбор предшественника, мономера, инициатора, температуры и др.). Варьирование структуры регуляторов роста цепи позволяет осуществлять контролируемый синтез полимеров на основе широкого круга мономеров и получать полимеры с multifunctional характеристиками.

Особенность данного процесса заключается в том, что нитроксилы не вводятся в готовом виде, а образуются непосредственно в ходе полимеризации (*in situ*). Продукты полимеризации, синтезированные под действием макромолекулярных нитроксидов, отличаются от полимеров, полученных в присутствии обычных низкомолекулярных нитроксидов, тем, что нитроксильная группа находится не на конце, а внутри цепи. Наличие полимерного заместителя в нитроксили оказывает существенное влияние на его активность как обратимого ингибитора. Константа «псевдоживого» равновесия с участием макромолекулярных нитроксидов оказалась на порядок выше, чем при полимеризации с участием ТЕМПО и других аналогичных низкомолекулярных нитроксидов. Столь существенное увеличение указанной константы происходит из-за снижения константы обратимого обрыва на два порядка по сравнению с ТЕМПО и в конечном итоге обеспечивает:

— более высокую скорость полимеризации и возможность проведения «псевдоживой» полимеризации в достаточно мягких условиях (<90°C), что имеет исключительно важное практическое значение;

— реализацию «псевдоживого» механизма при полимеризации широкого круга мономеров и, как следствие, возможность получения блок-сополимеров, что открывает соответствующие перспективы для макромолекулярного дизайна.

Вместе с тем относительно низкое значение константы обратимого обрыва приводит к увеличению длины и уменьшению числа «ступенек», из которых собирается полимерная цепь в процессе роста, что вызывает нежелательное уширение ММР и является одним из наиболее существенных недостатков контролируемого синтеза макромолекул с их участием.

Следует отметить, что несмотря на большое число оригинальных работ, посвященных развитию методов *in situ*, в этой области остается еще ряд нерешенных проблем. Во-первых, достаточно трудно найти однозначную взаимосвязь между строением предшественников и эффективностью нитроксильных радикалов в КРП. В целом можно отметить корреляцию между электронными и пространственными характеристиками нитроксильного фрагмента и условиями проведения полимеризации. Важным является эффект ускорения процессов КРП с участием пространственно затрудненных, в том числе высокомолекулярных, нитроксидов и алкоксиаминов. Во-вторых, предлагаемые системы в ряде случаев не позволяют синтезировать полимеры с коэффициентами полидисперсности, достижимыми при применении индивидуальных низкомолекулярных алкоксиаминов. Некоторое увеличение полидисперсности полимеров, синтезируемых с использованием подходов *in situ*, является характерным признаком, связанным либо с полидисперсной структурой высокомолекулярных нитроксидов, либо с протеканием различных побочных реакций.

Таким образом, детальный анализ элементарных стадий синтеза макромолекул, оценка влияния структуры нитроксидов, стабильности предшественников и других экспериментальных параметров, в том числе воздействия добавок, на экологические свойства полимеров, а также выявление побочных процессов с целью их устранения являются наиболее важными задачами оптимизации процессов контролируемой радикальной полимеризации, реализуемых *in situ*.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00100).

Литература

1. M.Szwarc. *Nature (London)*, **178**, 1168 (1956)
2. M.Szwarc, M.Levy, R.Milkovich. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956)
3. K.Matyjaszewski. *Controlled Radical Polymerization*. Oxford University Press, Oxford, 1998
4. K.Matyjaszewski. *Controlled/Living Radical Polymerization*. Oxford University Press, Oxford, 2000
5. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
6. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
7. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева. *Успехи химии*, **70**, 486 (2001)
8. М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 1689 (2001)
9. H.Fischer. *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001)
10. C.J.Hawker, A.W.Bosman, E.Harth. *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)
11. K.Matyjaszewski, J.Xia. *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
12. M.Kamigaito, T.Ando, M.Sawamoto. *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
13. A.Goto, T.Fukuda. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
14. А.В.Якиманский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **47**, 1241 (2005)
15. W.A.Braunecker, K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007)
16. G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Polymer*, **49**, 1079 (2008)
17. V.Sciannanema, R.Jérôme, C.Detrembleur. *Chem. Rev.*, **108**, 1104 (2008)
18. Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 373 (2008)
19. И.Д.Гришин, Д.Ф.Гришин. *Успехи химии*, **77**, 672 (2008)
20. М.Ю.Заремский, Д.И.Калугин, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51**, 137 (2009)
21. S.Szákacs, T.Földes-Berezsnich, F.Tüdös, L.Jókay. *Eur. Polym. J.*, **15**, 295 (1979)
22. Пат. 3964979 А США (1976)
23. Пат. 4040912 А США (1977)
24. Пат. 1061059 А1 Европа (2000)
25. I.Kende, L.Sümegi, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **8**, 1281 (1972)
26. I.Tánczos, F.Tüdös, T.Földes-Berezsnich. *Eur. Polym. J.*, **18**, 295 (1982)
27. I.Gyöngyhalmi, T.Földes-Berezsnich, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **30**, 1457 (1994)
28. I.Tánczos, T.Földes-Berezsnich, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **19**, 225 (1983)
29. В.Е.Зубарев. *Метод спиновых ловушек*. Изд-во МГУ, Москва, 1984
30. *Общая органическая химия. Т. 3.* (Под ред. Н.К.Кочеткова, Л.В.Бакинского). Химия, Москва, 1982
31. J.Hamer, A.Macaluso. *Chem. Rev.*, **64**, 473 (1964)
32. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина. *Докл. АН*, **362**, 634 (1998)
33. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 609 (1999)
34. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина. *Журн. прикл. химии*, **74**, 483 (2001)
35. А.А.Щепалов, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **48**, 1781 (2006)
36. М.Ю.Заремский. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2008
37. Е.В.Колякина, Л.Л.Семенычева, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 2092 (2001)
38. Е.В.Колякина, О.В.Казакова, Д.Ф.Гришин. *Вестн. Нижегородского ун-та. Сер. химия*, **1** (5), 108 (2006)
39. V.Sciannanema, M.Bernard, J.-M.Catala, R.Jérôme, C.Detrembleur. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 6299 (2006)
40. М.В.Павловская, Е.В.Колякина, В.В.Полянскова, Л.Л.Семенычева, Д.Ф.Гришин. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1905 (2002)
41. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, С.А.Булгакова, Л.М.Мазанова, Е.В.Колякина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 533 (2003)
42. 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)
43. Д.Ф.Гришин, М.А.Лазарев, Л.Л.Семенычева, Е.Ю.Николаев. *Журн. прикл. химии*, **78**, 831 (2005)
44. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, К.В.Соколов, Е.В.Колякина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 1263 (2000)
45. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, М.В.Павловская, К.В.Соколов. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1546 (2001)
46. Д.Ф.Гришин, Е.В.Колякина, В.В.Полянскова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **48**, 764 (2006)
47. Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Сазонова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **46**, 120 (2004)
48. М.А.Лазарев. Дис. канд. хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 2008
49. М.А.Лазарев, И.А.Кирилук, И.А.Григорьев, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **49**, 1735 (2007)
50. WO 9903894 А1 (1999)
51. Пат. 6262206 В1 США (2001)

52. Пат. 2000344809 А2 Япония (2000)
53. C.Detrembleur, V.Sciannamea, C.Koulic, M.Claes, M.Hoebeke, R.Jérôme. *Macromolecules*, **35**, 7214 (2002)
54. V.Sciannamea, C.Guerrero-Sanchez, U.S.Schubert, J.-M.Catala, R.Jérôme, C.Detrembleur. *Polymer*, **46**, 9632 (2005)
55. Y.Guillaneuf, D.Gigmes, S.R.A.Marque, P.Astolfi, L.Greci, P.Tordo, D.Bertin. *Macromolecules*, **40**, 3108 (2007)
56. Л.Л.Семенычева, Д.Ф.Гришин. *Журн. прикл. химии*, **76**, 881 (2003)
57. В.В.Полянская. Дис. канд. хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 2006
58. М.А.Лазарев, М.В.Павловская, Л.Л.Семенычева, Д.Ф.Гришин. *Изв. вузов. Приволжский регион. Естеств. науки*, 265 (2005)
59. *Получение и свойства поливинилхлорида*. (Под ред. Е.М.Зильбермана). Химия, Москва, 1968
60. WO 0238632 А1 (2002)
61. Пат. 6844405 В2 США (2005)
62. T.Wannemacher, D.Braun, R.Pfaendner. *Macromol. Symp.*, **202**, 11 (2003)
63. D.Braun. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **11**, 86 (2005)
64. В.О.Кудышкин, Т.Р.Абдурахманова, И.Н.Рубан, Н.Л.Воропаева, С.Ш.Рашидова. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1049 (2002)
65. В.О.Кудышкин, С.Ш.Рашидова, А.В.Сурдина, М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **49**, 2206 (2007)
66. И.П.Лосев, Е.Б.Тростянская. *Химия синтетических полимеров*. Госхимиздат, Москва, 1966
67. Ф.П.Сидельковская. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров*. Наука, Москва, 1970
68. Ю.Э.Кирш. *Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды*. Наука, Москва, 1998
69. Д.Ф.Гришин, Е.В.Колякина, В.В.Полянская, И.Д.Гришин. *Журн. прикл. химии*, **80**, 123 (2007)
70. В.И.Елисеева. *Полимерные дисперсии*. Химия, Москва, 1970
71. Y.Guillaneuf, D.Gigmes, S.Marque, P.Tordo, D.Bertin. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1278 (2006)
72. S.Grimaldi, J.-P.Finet, F.Le Moigne, A.Zeghdaoui, P.Tordo, D.Benoit, M.Fontanille, Y.Gnanou. *Macromolecules*, **33**, 1141 (2000)
73. D.Bertin, F.Chauvin, S.Marque, P.Tordo. *Macromolecules*, **35**, 3790 (2002)
74. Д.Ф.Гришин, С.К.Игнатов, А.Г.Разуваев, Е.В.Колякина, А.А.Щепалов, М.В.Павловская, Л.Л.Семенычева. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 1742 (2001)
75. C.Granell, R.Jérôme, Ph.Teyssié, C.B.Jasieczek, A.J.Shooter, D.M.Haddleton, J.J.Hasting, D.Gigmes, S.Grimaldi, P.Tordo, D.Greszta, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **31**, 7133 (1998)
76. M.H.Stenzel, L.Cummins, G.E.Roberts, T.P.Davis, P.Vana, C.Barner-Kowollik. *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1160 (2003)
77. С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985
78. М.Ю.Заремский, А.Л.Резниченко, Ю.В.Гриневич, Е.С.Гарина, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **47**, 898 (2005)
79. В.Б.Голубев, М.Ю.Заремский, А.П.Орлова, А.В.Оленин. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **46**, 491 (2004)
80. К.О.Siegenthaler, A.Studer. *Macromolecules*, **39**, 1347 (2006)
81. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, О.Р.Ключников, В.П.Грачев. *Структ. динам. мол. систем*, **10**, 255 (2003)
82. М.В.Павловская, И.А.Кирилук, А.А.Щепалов, И.А.Григорьев, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **50**, 2181 (2008)
83. D.Zubenko, I.Kirilyuk, G.Roshchupkina, I.Zhurko, V.Reznikov, S.R.A.Marque, E.G.Bagryanskaya. *Helv. Chim. Acta*, **89**, 2341 (2006)
84. M.-O.Zink, A.Kramer, P.Nesvadba. *Macromolecules*, **33**, 8106 (2000)
85. V.Sciannamea, J.-M.Catala, R.Jérôme, C.Detrembleur. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1219 (2007)
86. WO 2005021630 А1 (2005)
87. E.H.H.Wong, T.Junkers, C.Barner-Kowollik. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7273 (2008)
88. E.H.H.Wong, M.H.Stenzel, T.Junkers, C.Barner-Kowollik. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 1098 (2009)
89. А.А.Ильин, Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **34** (11), 53 (1992)
90. А.А.Ильин, Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **35**, 591 (1993)
91. А.А.Ильин, Б.Р.Смирнов, И.В.Голиков, М.М.Могилович. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **35**, 597 (1993)
92. A.Nilsen, R.Braslau. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 697 (2006)
93. D.Black, R.Crozier, V.Davis. *Synthesis*, 205 (1975)
94. K.V.Gothelf, K.A.Jorgensen. *Chem. Rev.*, **98**, 863 (1998)
95. Пат. 1156041 А2 Европа (2001)
96. С.А.Курочкин, В.П.Грачев, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **49**, 593 (2007)
97. B.G.Gowenlock, G.B.Richter-Addo. *Chem. Rev.*, **104**, 3315 (2004)
98. K.Matyjaszewski, S.Gaynor, D.Greszta, D.Mardare, T.Shigemoto. *Macromol. Symp.*, **98**, 73 (1995)
99. WO 9813392 А1 (1998)
100. D.F.Grishin, L.L.Semyonycheva, E.V.Kolyakina. *Mendeleev Commun.*, 250 (1999)
101. В.В.Полянская, Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин. *Журн. прикл. химии*, **79**, 288 (2006)
102. Л.Л.Семенычева, М.А.Лазарев, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **46**, 1225 (2004)
103. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, М.В.Павловская. *Журн. прикл. химии*, **75**, 799 (2002)
104. Д.Ф.Гришин, М.В.Павловская, Е.В.Колякина, Л.Л.Семенычева. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1500 (2002)
105. Л.Л.Семенычева, М.В.Павловская, Д.Ф.Гришин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **48** (5), 50 (2005)
106. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семенычева, Е.В.Колякина, В.В.Полянская. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **45**, 205 (2003)
107. Е.В.Колякина, В.В.Полянская, М.А.Лопатин, Т.И.Льогонья, А.А.Щепалов, Л.Л.Семенычева, Д.Ф.Гришин. *Журн. прикл. химии*, **77**, 140 (2004)
108. А.А.Щепалов, С.А.Шиббаева, Д.Ф.Гришин. *Вестн. Башкирского ун-та. Сер. химия и хим. технология*, **13**, 474 (2008)
109. J.-M.Catala, S.Jousset, J.-P.Lamps. *Macromolecules*, **34**, 8654 (2001)
110. D.F.Grishin, A.A.Moykin, E.P.Smirnova, M.V.Pavlovskaya, L.L.Semyonycheva. *Mendeleev Commun.*, 152 (2000)
111. Д.Ф.Гришин, М.В.Павловская, Л.Л.Семенычева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **44** (5), 33 (2001)
112. Д.Ф.Гришин, М.В.Павловская, Л.Л.Семенычева. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 1913 (2001)
113. М.Ю.Заремский, О.В.Борисова, А.В.Плуталова, В.Б.Голубев. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **49**, 381 (2007)
114. Д.Нонхибел, Дж.Теддер, Дж.Уолтон. *Радикалы*. Мир, Москва, 1982
115. R.B.Grubbs, J.K.Wegrzyn, Q.Xia. *Chem. Commun.*, 80 (2005)
116. Q.Xia, R.B.Grubbs. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5128 (2006)
117. Г.А.Абакумов, В.К.Черкасов, Г.А.Разуваев. *Докл. АН СССР*, **197**, 823 (1971)
118. Г.П.Гладышев, В.А.Попов. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. Наука, Москва, 1974
119. I.Gyöngyalmi, F.Földes-Berezsnich, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **31**, 45 (1995)
120. N.Inamoto, O.Simamura. *J. Org. Chem.*, **23**, 408 (1958)

121. W.Aherens, A.Berndt. *Tetrahedron Lett.*, **14**, 4281 (1973)
122. S.Terabe, R.Konaka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 369 (1973)
123. M.V.Motyakin, A.M.Wasserman, P.E.Stott, G.E.Zaikov. *Spectrochim. Acta, Part A*, **63**, 802 (2006)
124. M.V.Motyakin, A.M.Wasserman, P.E.Stott, G.E.Zaikov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1599 (2004)
125. Пат. 0891986 A1 Европа (1999)
126. WO 02068478 A2 (2002)
127. C.Detrembleur, M.Claes, R.Jérôme. In *Controlled Radical Polymerization. (ACS Symp. Ser. Vol. 854)*. (Ed. K.Matyjaszewski). American Chemical Society, Washington, DC, 2003. P. 496
128. C.Detrembleur. Ph.D. Thesis. University of Liège, Belgium, 2001
129. E.Bortel, A.Kochanowski, S.Kudla, E.Witek. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., Part A*, **35**, 401 (1998)
130. C.Detrembleur, Ph.Teyssié, R.Jérôme. *Macromolecules*, **35**, 1611 (2002)
131. C.Detrembleur, A.Mouithys-Mickalad, Ph.Teyssié, R.Jérôme. *e-Polymer*, 004 (2002)
132. Э.Г.Розанцев, В.Д.Шолле. *Органическая химия свободных радикалов*. Химия, Москва, 1979
133. Э.Г.Розанцев. *Свободные иминокислородные радикалы*. Химия, Москва, 1970
134. Пат. 1360030 A Франция (1964)
135. Пат. 6320007 B1 США (2001)
136. Пат. 002606 A1 США (2004)
137. Пат. 1375476 A1 Европа (2004)
138. Пат. 6686424 B2 США (2004)
139. Пат. 1375457 A1 Европа (2004)
140. Пат. 1428838 A1 Европа (2004)
141. Пат. 122270 A1 США (2004)
142. Е.В.Колякина, В.В.Полянская, Д.Ф.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 159 (2007)
143. Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **47**, 2197 (2005)
144. М.В.Павловская, А.В.Горькова, Е.В.Сазонова, Л.Л.Семеньева, Д.Ф.Гришин. *Вестн. Нижегородского ун-та. Сер. химия*, **4** (1), 121 (2004)
145. Е.В.Колякина, В.В.Полянская, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **49**, 1471 (2007)
146. E.V.Kolyakina, V.V.Polyanskova, M.V.Pavlovskaya, L.L.Semionicheva, D.F.Grishin. In *Proceedings of the World Polymer Congress MACRO2004. The 40th International Symposium on Macromolecules*. Paris, 2004. P. 2.1-78
147. Пат. 1428837 A1 Европа (2004)
148. V.Sciannamea, J.M.Catala, R.Jérôme, C.Detrembleur. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 147 (2007)
149. Пат. 4691015 A США (1987)
150. Пат. 0286596 A2 Европа (1988)
151. Пат. 1254257 A Англия (1971)
152. WO 0042079 A1 (2000)
153. А.Н.Юрьев, В.Н.Папков, Ю.К.Гусев, Г.В.Шаталов. *Вестн. ВГУ. Сер. химия, биология, фармация*, 73 (2004)
154. Пат. 6242546 B1 США (2001)
155. Пат. 0860450 A2 Европа (1998)
156. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семеньева, М.В.Павловская. *Журн. прикл. химии*, **77**, 783 (2004)
157. A.Studer, T.Schulte. *Chem. Rec.*, **5**, 27 (2005)
158. C.J.Hawker, M.E.Piotti. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 2008. P. 6164
159. E.Rizzardo, D.H.Solomon. *Polym. Bull.*, **1**, 529 (1979)
160. G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon. *Macromolecules*, **15**, 909 (1982)
161. Л.В.Рубан, А.Л.Бучаченко, М.Б.Нейман, Ю.В.Коханов. *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 1642 (1966)
162. М.Д.Гольдфайн, Э.А.Рафиков, Н.В.Кожевников, А.Д.Степухович, А.В.Трубников. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 1671 (1975)
163. А.В.Трубников, М.Д.Гольдфайн, А.Д.Степухович, Э.А.Рафиков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **18**, 419 (1976)
164. А.В.Трубников, М.Д.Гольдфайн, А.Д.Степухович. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **18**, 733 (1976)
165. А.В.Трубников, М.Д.Гольдфайн, Н.В.Кожевников, Э.А.Рафиков, А.Д.Степухович, В.И.Томашук. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 2448 (1978)
166. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993)
167. D.A.Tirrell. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 2667 (1998)
168. E.Yoshida, T.Fujii. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 269 (1998)
169. E.Yoshida, Y.Okada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 275 (1997)
170. М.Ю.Заремский, Е.Г.Дроздов, Е.С.Гарина, М.Б.Лачинов, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **48**, 1925 (2006)
171. F.J.Hua, Y.L.Yang. *Polymer*, **42**, 1361 (2001)
172. K.Matyjaszewski, T.Shigemoto, J.M.J.Frechét, M.Leduc. *Macromolecules*, **29**, 4167 (1996)
173. A.Niu, C.Li, Y.Zhao, J.He, Y.Yang, C.Wu. *Macromolecules*, **34**, 460 (2001)
174. Y.Miura, N.Nakamura, I.Taniguchi. *Macromolecules*, **34**, 447 (2001)
175. Y.Miura, N.Nakamura, I.Taniguchi, A.Ichikawa. *Polymer*, **44**, 3461 (2003)
176. Y.Miura, A.Ichikawa, I.Taniguchi. *Polymer*, **44**, 5187 (2003)
177. Md.A.Mannan, A.Ichikawa, Y.Miura. *Polymer*, **48**, 743 (2007)
178. C.A.Knoop, A.Studer. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16327 (2003)
179. D.Benoit, V.Chaplinski, R.Braslau, C.J.Hawker. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904 (1999)
180. F.Chauvin, P.-E.Dufils, D.Gigmes, Y.Guillaneuf, S.R.A.Marque, P.Tordo, D.Bertin. *Macromolecules*, **39**, 5238 (2006)
181. A.Debuigne, D.Chang-Seng, L.Lichun, G.K.Hamer, M.K.Georges. *Macromolecules*, **40**, 6224 (2007)
182. J.Ruehl, N.L.Hill, E.D.Walter, G.Millhauser, R.Braslau. *Macromolecules*, **41**, 1972 (2008)
183. P.M.Kazmaier, K.Daimon, M.K.Georges, G.K.Hamer, R.P.N.Veregin. *Macromolecules*, **30**, 2228 (1997)
184. A.Fisher, A.Bremilla, P.Lochon. *Macromolecules*, **32**, 6069 (1999)
185. T.Diaz, A.Fischer, A.Jonquière, A.Bremilla, P.Lochon. *Macromolecules*, **36**, 2235 (2003)
186. B.Keoshkerian, M.Georges, M.Quinlan, R.Veregin, R.Goodbrand. *Macromolecules*, **31**, 7559 (1998)
187. D.Benoit, E.Harth, P.Fox, R.M.Waymouth, C.J.Hawker. *Macromolecules*, **33**, 363 (2000)
188. A.Studer, K.Harms, Ch.Knoop, Ch.Müller, T.Schulte. *Macromolecules*, **37**, 27 (2004)
189. E.Drockenmuller, J.-P.Lamps, J.-M.Catala. *Macromolecules*, **37**, 2076 (2004)
190. K.Ohno, Y.Izu, S.Yamamoto, T.Miyamoto, T.Fukuda. *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1619 (1999)
191. L.Couvreur, C.Lefay, J.Belleney, B.Charleux, O.Guerret, S.Magnet. *Macromolecules*, **36**, 8260 (2003)
192. 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)
193. J.Nicolas, C.Dire, L.Mueller, J.Belleney, B.Charleux. *Macromolecules*, **39**, 8274 (2006)
194. J.M.Catala, F.Bubel, S.O.Hammouch. *Macromolecules*, **28**, 8441 (1995)
195. D.Benoit, S.Grimaldi, S.Robin, J.-P.Finet, P.Tordo, Y.Gnanou. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5929 (2000)

196. C.Le Mercier, J.-F.Lutz, S.Marque, F.Le Moigne, P.Tordo, P.Lacroix-Desmazes, B.Boutevin, J.-L.Couturier, O.Guerret, R.Martschke, J.Sobek, H.Fischer. In *Controlled Radical Polymerization. (ACS Symp. Series. Vol. 768)*. (Ed. K.Matyjaszewski). American Chemical Society, Washington, DC, 2000. P. 108
197. C.Le Mercier, S.B.Acerbis, D.Bertin, F.Chauvin, D.Gigmes, O.Guerret, M.Lansalot, S.Marque, F.Le Moigne, H.Fischer, P.Tordo. *Macromol. Symp.*, **182**, 225 (2002)
198. В.А.Резников, И.А.Гуторов, Ю.В.Гатилов, Т.В.Рыбалова, Л.Б.Володарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 400 (1996)
199. V.A.Reznikov, L.B.Volodarsky. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2239 (1994)
200. WO 9624620 (1996)
201. WO 0049027 (2000)
202. WO 0071501 A1 (2000)
203. WO 2004014926 A2 (2004)
204. Пат. 1464648 A1 Европа (2004)
205. B.Lessard, S.C.Schmidt, M.Marić. *Macromolecules*, **41**, 3446 (2008)
206. B.Lessard, M.Marić. *Polym. Int.*, **57**, 1141 (2008)
207. B.Lessard, M.Marić. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 2574 (2009)
208. B.Lessard, A.Graffe, M.Marić. *Macromolecules*, **40**, 9284 (2007)
209. C.Lefay, J.Belleney, B.Charleux, O.Guerret, S.Magnet. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1215 (2004)
210. K.Bian, M.F.Cunningham. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 414 (2006)
211. K.Bian, M.F.Cunningham. *Macromolecules*, **38**, 695 (2005)
212. E.Mignard, T.LebLANC, D.Bertin, O.Guerret, W.F.Reed. *Macromolecules*, **37**, 966 (2004)
213. T.N.T.Phan, S.Maiez-Tribut, J.-P.Pascualt, A.Bonnet, P.Gerard, O.Guerret, D.Bertin. *Macromolecules*, **40**, 4516 (2007)
214. K.Karaky, G.Clisson, G.Reiter, L.Billon. *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 715 (2008)
215. L.Perrin, T.N.T.Phan, S.Querelle, A.Deratani, D.Bertin. *Macromolecules*, **41**, 6942 (2008)
216. B.Lessard, M.Marić. *Macromolecules*, **41**, 7881 (2008)
217. P.-E.Dufils, N.Chagneux, D.Gigmes, T.Trimaille, S.R.A.Marque, D.Bertin, P.Tordo. *Polymer*, **48**, 5219 (2007)
218. J.Nicolas, B.Charleux, O.Guerret, S.Magnet. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6186 (2004)
219. C.Farctet, B.Charleux, R.Pirri. *Macromolecules*, **34**, 3823 (2001)
220. J.Nicolas, B.Charleux, O.Guerret, S.Magnet. *Macromolecules*, **37**, 4453 (2004)
221. J.Nicolas, B.Charleux, O.Guerret, S.Magnet. *Macromolecules*, **38**, 9963 (2005)
222. C.Dire, S.Magnet, L.Couvreux, B.Charleux. *Macromolecules*, **42**, 95 (2009)
223. T.N.T.Phan, D.Bertin. *Macromolecules*, **41**, 1886 (2008)
224. B.Charleux, J.Nicolas. *Polymer*, **48**, 5813 (2007)
225. K.Bian, M.F.Cunningham. *Polymer*, **47**, 5744 (2006)
226. C.Lefay, B.Charleux, M.Save, C.Chassenieux, O.Guerret, S.Magnet. *Polymer*, **47**, 1935 (2006)
227. J.Parvole, J.-P.Montfort, G.Reiter, O.Borisov, L.Billon. *Polymer*, **47**, 972 (2006)
228. R.Inoubli, S.Dagrèou, A.Khoukh, F.Roby, J.Peyrelasse, L.Billon. *Polymer*, **46**, 2486 (2005)
229. J.Nicolas, A.-V.Ruzette, C.Farctet, P.Gérard, S.Magnet, B.Charleux. *Polymer*, **48**, 7029 (2007)
230. E.Yoshida. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2937 (1996)
231. W.Devonport, L.Michalak, E.Malmström, M.Mate, B.Kurdi, C.J.Hawker, G.G.Barclay, R.Sinta. *Macromolecules*, **30**, 1929 (1997)
232. A.Goto, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 618 (1999)
233. G.Moad, A.G.Anderson, F.Ercole, C.H.J.Johnson, J.Krstina, C.L.Moad, E.Rizzardo, T.H.Spurling, S.H.Thang. In *Controlled Radical Polymerization. (ACS Symp. Ser. Vol. 685)*. (Ed. K.Matyjaszewski). American Chemical Society, Washington, DC, 1998. P. 332
234. В.П.Грачев, В.А.Голубев, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 1097 (2005)
235. J.He, L.Li, Y.Yang. *Macromolecules*, **33**, 2286 (2000)
236. G.S.Ananchenko, H.Fischer. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3604 (2001)
237. G.S.Ananchenko, M.Souaille, H.Fischer, C.Le Mercier, P.Tordo. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3264 (2002)
238. B.Charleux, J.Nicolas, O.Guerret. *Macromolecules*, **38**, 5485 (2005)

NITROXIDE RADICALS FORMED *IN SITU* AS POLYMER CHAIN GROWTH REGULATORS

E.V.Kolyakina, D.F.Grishin

Research Institute of Chemistry, N.I.Lobachevsky Nizhnii Novgorod State University

23/5, Prosp. Gagarina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)465–8162

Published data on controlled synthesis of macromolecules using nitroxide radicals, formed *in situ* during polymerization, as polymer chain growth regulators are systematized and generalized. The attention is focused on the mechanism of polymer chain growth control during reversibly inhibited radical homopolymerization and the effect of structure of precursors and regulating additives on the polymerization kinetics of monomers of different nature and the molecular-mass characteristics of the polymers thus formed. The key methods for generation of nitroxide radicals directly during polymerization are considered. The prospects for development and practical use of these approaches for the synthesis of new polymeric materials are evaluated.

Bibliography — 238 references.

Received 27th January 2009