

УДК 541(64+515):542.952

ОБРАТИМОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2001 г. М. Ю. Заремский, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Рассмотрены физико-химические принципы псевдоживой радикальной полимеризации и сополимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксилами, стабильными радикалами, комплексами Co(II) и другими соединениями, особенности кинетики и механизма элементарных стадий реакции, условия формирования узкого ММР полимеров. Обсуждаются возможности применения реакций обратимого ингибирования с целью макромолекулярного дизайна.

ВВЕДЕНИЕ

Реакции полимеризации, как и любые неразветвленные цепные процессы, характеризуются наличием трех основных элементарных стадий: инициирования, развития (роста) цепи и обрыва. Если полимеризация происходит по ионному механизму, то активные центры несут на себе заряд одного знака и обрыв цепей протекает за счет реакций, характеризующихся достаточно высокими энергиями активации. Поэтому, особенно при невысоких температурах, обрыв цепи маловероятен. Это обстоятельство определяет уникальные синтетические возможности ионной (главным образом анионной) полимеризации: все полимерные цепи стартуют почти одновременно, растут в одинаковых условиях и к концу процесса оказываются достаточно однородными по длине – полидисперсность таких полимеров (M_w/M_n) < 1.2. После исчерпания мономера активность центров, ведущих полимеризацию, сохраняется достаточно долго, и при введении новой порции мономера процесс возобновляется. Более того, путем добавок в систему другого мономера, можно получать блок-сополимеры с заданной длиной блоков. Такие процессы получили название полимеризации по механизму “живых” цепей.

При гомофазной радикальной полимеризации активные центры почти не защищены от реакции

обрыва, поэтому практически безактивационные бимолекулярные реакции рекомбинации или диспропорционирования радикалов протекают очень эффективно и их скорость часто лимитируется только взаимодиффузией радикалов. Время роста каждой полимерной цепи при радикальной полимеризации на 3–7 порядков меньше длительности всего процесса. В связи с этим разные цепи растут в различных условиях: меняются концентрация мономера и инициатора, вязкость реакционной смеси. В результате меняется длина образующихся цепей, и при достаточно высоких конверсиях полимеры характеризуются широким ММР: значение M_w/M_n обычно больше, а иногда много больше 5. В случае радикальной сополимеризации указанные факторы приводят также к образованию композиционно-неоднородных сополимеров как результат изменения состава реакционной смеси по ходу процесса.

Эти недостатки являются неизбежным следствием радикальной природы активных центров. Очевидно, что устранение необратимой реакции обрыва может создать новые предпосылки для расширения возможностей применения радикальных процессов для синтеза макромолекул.

Для решения поставленной задачи в настоящее время предложено два принципиально разных подхода. Первый – создание в гомофазной реакционной среде условий, когда обрыв растущих цепей исключается за счет ограничения подвижности макрорадикалов. Такой подход можно назвать структурно-физическим. Процесс полимеризации идет, как и в случае ионной полимери-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33358).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

зации, по механизму “живых” цепей. Второй путь является чисто химическим и состоит в том, что процесс необратимого обрыва заменяется процессом обратимым; макрорадикал за время своего роста многократно обрывается, но в силу обратимости процесса многократно “оживает” вновь. По вопросу наименования таких процессов в литературе нет единого мнения [1, 2]. Предлагаются названия “живая”, “живая”/контролируемая (рекомендовано IUPAC), квазиживая, псевдоживая полимеризация и т.д. Мы в дальнейшем для обозначения “оживающих” процессов будем использовать термин псевдоживая полимеризация.

“ЖИВАЯ” И ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Безобрывная “живая” радикальная полимеризация

Поскольку скорость обрыва цепей при полимеризации определяется как правило скоростью взаимодиффузии радикалов роста, для уменьшения влияния реакции обрыва (в пределе – ее полного исключения) необходимо ограничить подвижность макрорадикалов.

“Живой” рост цепей в гомофазной полимеризации во всем интервале конверсий впервые удалось осуществить при низкотемпературной полимеризации стеклообразного бутилметакрилата в условиях γ -облучения [3–8]. В этом случае трансляционная подвижность радикалов роста практически исключается из-за высокой вязкости среды при низких температурах. При медленном разогреве (около 1 град/мин), несмотря на повышение температуры, система сама себя поддерживает в условиях необходимой высокой вязкости за счет полимеризации. Количество радикалов роста в ходе процесса остается практически постоянным и равным числу цепей, которое содержится в образце полибутилметакрилата по достижении предельной конверсии.

Введение комплексообразователей ($ZnCl_2$, $AlEt_2Cl$ и т.д.), способствующих стабилизации флуктуационной сетки зацеплений, позволило на 2 порядка увеличить скорость разогрева при сохранении “живого” характера полимеризации и даже наблюдать незатухающий постэффект при комнатной температуре (система метилметакрилат (ММА)– H_3PO_4) [3–5, 9, 10]. Протекание процесса без обрыва растущих цепей наблюдалось при полимеризации ряда акриловых, метакриловых и аллиловых мономеров, при сополимеризации диметилбутадиена с бутилметакрилатом, SO_2 и малеиновым ангидридом и в ряде других систем

[11–15]. Таким образом, явление безобрывной радикальной полимеризации свойственно многим процессам полимеризации в условиях ограничения диффузионной подвижности макрорадикалов [11].

Исключение реакций обрыва, как и следовало ожидать, приводит к тому, что классический радикальный процесс приобретает черты, характерные для “живых” ионных процессов. Так, полимерные цепи в условиях безобрывной радикальной полимеризации оказываются существенно более однородными по длине ($M_w/M_n \sim 1.4$ при конверсии близкой к 100%), что недостижимо при обычных условиях проведения радикальной полимеризации. Оказалось возможным осуществить синтез привитых и блок-сополимеров с контролируемой длиной блоков [10, 16, 17], аналогично тому, как это удается сделать при ионной полимеризации.

Кинетический анализ процесса “живой” радикальной полимеризации был выполнен Кучановым с соавторами [18]. В предположении о зависимости величины константы скорости обрыва от длины цепи для коротких радикалов и полного отсутствия бимолекулярного обрыва для макрорадикалов, длина которых превышает некоторую критическую, авторам удалось удовлетворительно описать все основные черты этого процесса.

Полученные результаты очень важны с точки зрения развития теории радикальной полимеризации, однако, практическая реализация истинно “живых” радикальных процессов сопряжена с заметными экспериментальными трудностями.

Псевдоживая радикальная полимеризация

При псевдоживой радикальной полимеризации необратимый квадратичный обрыв цепи заменяется обратимой реакцией радикалов роста с фрагментами инициатора или со специальными добавками. В результате такого обратимого обрыва на полимерной цепи образуется лабильная концевая группа, которая может снова распадаться под действием тепла, света или взаимодействия с другой частицей с регенерацией исходного или нового активного радикала, который реинициирует полимеризацию. Процесс многократно повторяющегося обрыва–реиницирования обеспечивает ступенчатый рост материальной цепи в ходе полимеризации. Чем больше число таких “ступенек”, через которые проходит цепь при своем росте, тем более процесс псевдоживой полимеризации становится похожим на истинно “живые” процессы.

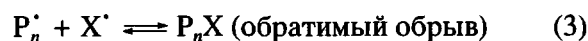
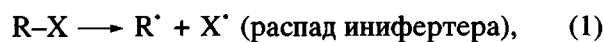
При достаточно большом числе “ступенек” радикальная полимеризация в псевдоживом режиме позволяет получать полимеры с контролируемой ММ и узким ММР, синтезировать блок- и привитые полимеры заданной архитектуры.

К настоящему времени в радикальной полимеризации известно большое число псевдоживых процессов, особенности которых описаны в обзорах последних лет [19–37, 251]. Поэтому здесь мы лишь ограничимся общей характеристикой псевдоживых процессов, которые по типу химической реакции реинициирования (активации цепи) можно разделить на моно- и бимолекулярные.

Мономолекулярные процессы реинициирования. Полимеризация, инициированная инифертерами. Полимеризация, инициированная инифертерами, – наиболее изученный тип псевдоживых радикальных процессов. Это явление впервые было описано намного раньше, чем была понята его природа. В 1939 г. Schulz [38, 39], изучая полимеризацию ММА и стирола, инициированную фенилазотрифенилметаном и динитрилом тетрафенилянтранной кислоты, обнаружил, что ММ образующегося полимера растет в ходе полимеризации. Позже аналогичный результат был получен Carpa и Vorsig в 60-х годах [40, 41]. Однако объяснение этого эффекта как следствия псевдоживого процесса полимеризации было дано только в начале 1980-х годов в основополагающих работах Otsu [42–44], который и предложил само понятие “инифертер”. Инифертерами Otsu назвал такие радикальные инициаторы, которые принимают участие также в процессах обрыва и (в некоторых случаях) передачи цепи (сам термин инифертер происходит от английского сокращения initiator-transfer-terminator-agent).

Инифертер при распаде образует два радикала – активный R^{\cdot} , инициирующий полимеризацию мономера M , и неактивный X^{\cdot} , принимающий участие преимущественно в реакции обрыва цепи. Принципиально важно, что скорость обрыва на низкомолекулярных радикалах X^{\cdot} существенно выше скорости обычного квадратичного обрыва макрорадикалов роста цепи P_n^{\cdot} . Псевдоживой механизм полимеризации обеспечивается тем, что концевая связь в образовавшемся аддукте $P_n X$ лабильна и может распадаться с регенерацией радикала роста P_n^{\cdot} . Таким образом, реинициирование – это реакция, обратная реакции обрыва цепи. После акта реинициирования процесс

роста цепи продолжается до следующего акта обрыва:



Круг инифертеров достаточно широк, ими могут быть органические дитиокарбаматы и дитиокарбонаты, трифенилметильные и дифенилметильные производные, тиурам- и ксантогендисульфиды, фенилсульфиды и дисульфиды, фталимиды и т.д. Основные типы инифертеров, а также возможности макромолекулярного дизайна с их участием подробно описаны в недавних обзорах Otsu [29] и Черниковой [37]. Благодаря различной природе радикалов X^{\cdot} , практически для любого винилового мономера можно подобрать такой инифертер, чтобы концевая связь полимер–радикал X была бы лабильна и полимеризация происходила по псевдоживому механизму. Основным недостатком псевдоживой полимеризации с участием инифертеров является то, что радикалы X^{\cdot} тоже могут инициировать полимеризацию, а это неизбежно приводит к нарушению баланса между активными и неактивными радикалами в пользу активных и, как следствие, к квадратичному обрыву растущих цепей. Все это ведет к увеличению коэфициента полидисперсности продуктов, который на глубоких степенях превращения редко оказывается меньше 1.7 [27, 29, 37].

Подробный кинетический анализ процессов полимеризации и сополимеризации в присутствии инифертеров, включающий расчет молекулярно-массовых характеристик образующихся продуктов, выполнен Кучановым [45, 46].

Полимеризация с обратимым ингибированием комплексами переходных металлов и стабильными радикалами. Этот метод был предложен в начале 1980-х годов Смирновым [47, 48]. Он основан на том, что полимеризацию проводят в присутствии стабильных радикалов ингибитора T^{\cdot} , например, нитроксидов. Вследствие этого в англоязычной литературе он получил название “stable free radical polymerization” (SFRP) или nitroxide-mediated radical polymerization. Условия полимеризации (температуру, природу ингибитора) подбирают так, чтобы реакция ингибирования станови-

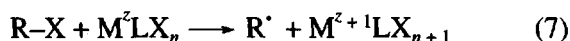
лась обратимой и обеспечивала псевдоживой рост цепи:



Существенным преимуществом полимеризации в условиях обратимого ингибирования по сравнению с полимеризацией в присутствии инициаторов является возможность варьирования баланса активных и неактивных радикалов путем изменения соотношения инициатор–ингибитор, что обеспечивает дополнительный способ кинетического контроля роста цепи. Другим достоинством метода является высокая скорость иницирования и реиницирования, вследствие чего основной процесс полимеризации протекает в постэффекте, когда все макромолекулы растут в одинаковых условиях. Применение обратимого ингибирования для полимеризации стирола позволяет получать полимер со строго контролируемой ММ и таким же узким ММР, как и в случае живых ионных процессов. Значительный недостаток данного метода – ограниченный круг мономеров, с радикалами роста которых тот или иной ингибитор может реагировать обратимо. Этот способ псевдоживой полимеризации будет подробно рассмотрен ниже.

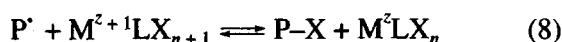
Бимолекулярные процессы реиницирования. Полимеризация с переносом атома галогена. Полимеризация с переносом атома галогена (английское название “atom transfer radical polymerization” или ATRP) под действием комплексов металлов переменной валентности является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области псевдоживой полимеризации [28, 29, 34]. Схематично процесс полимеризации можно представить следующим образом.

1. Окислительно-восстановительное иницирование при взаимодействии алкилгалогенида RX ($X=Cl, Br$) с комплексом ML металла в низшей валентности z с образованием иницирующего радикала R^{\cdot}



2. Рост цепи.

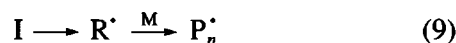
3. Обратимая реакция обрыва цепи при взаимодействии с комплексом металла в высшей степени валентности ($z+1$) с переносом атома X от комплекса на макрорадикал P^{\cdot}



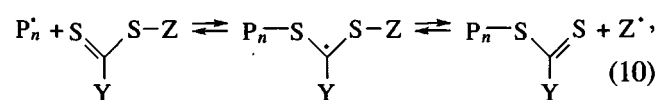
В качестве металлокомплексов используются бипиридилные и другие хелатные комплексы $Cu(I)$, трифенилфосфин $Ru(II)$, карбонилы железа (II) , никеля (II) , реже – комплексы других металлов. Этот метод широко применяется для контролируемой полимеризации акрилатов и метакрилатов (со строго линейным конверсионным ростом ММ и коэффициентом полидисперсности M_w/M_n до 1.05). При полимеризации стирола и других мономеров контроль ММ и ММР реализуется значительно хуже. Главный недостаток этого процесса – его гетерогенность. Для перевода полимеризации в гомогенный режим предпринимаются поиски новых комплексообразователей, обеспечивающих растворимость комплексов в реакционной среде [49, 50].

Полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации. Этот тип полимеризации, открытый австралийскими учеными [51–53] и получивший в англоязычной литературе название RAFT-полимеризации, – сравнительно новый среди псевдоживых процессов. Механизм псевдоживого роста при такой полимеризации практически не изучен. Предполагается, что реакцией, обуславливающей псевдоживую полимеризацию, выступает многократная передача цепи с участием арилдисульфидов, происходящая по схеме

Иницирование и рост цепи



Передача цепи на дисульфид с перегруппировкой и высвобождением низкомолекулярного радикала Z^{\cdot}

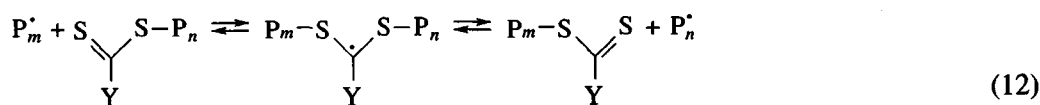


где Y – фенил, пирролил, имидазолил; Z – алкил, арил.

Реиницирование

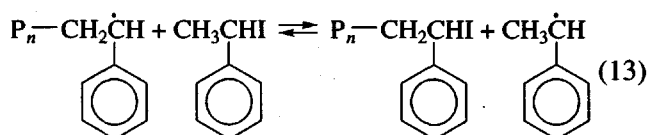


Передача цепи на полимер с аналогичной перегруппировкой и высвобождением макрорадикала



Главное достоинство метода – его универсальность. Известно, что по RAFT-механизму полимеризуются стирол, акрилаты, метакрилаты, акриловая кислота, диметилакриламид и даже этиленоксид. Кроме того, полимеры, полученные этим способом, имеют необыкновенно узкое ММР (коэффициент полидисперсности составляет 1.04–1.24); однако как формируется такое узкое ММР, из предложенной авторами схемы (включающей постоянное зарождение новых цепей и продолжающийся рост старых) не совсем ясно. Существенный недостаток метода – низкая степень полимеризации (менее 500) образующихся полимеров.

Полимеризация с вырожденной передачей цепи. В этом случае для осуществления псевдоживого процесса в обычную полимеризационную систему добавляют арилиодид. Как и в предыдущем варианте, реакцией, обуславливающей псевдоживую полимеризацию, служит многократная передача цепи [19, 25]. Агентом передачи цепи является в первом акте сам арилиодид (например 1-фенилэтилиодид при полимеризации стирола), а затем – образовавшийся полимер с концевой I-группой:



Практическое значение этого процесса невелико вследствие низкого значения ММ и широкого ММР продуктов. Аналогичным образом протекает и полимеризация тетрафторэтилена [54].

Полимеризация с участием металлокомплексов

Особым типом псевдоживой полимеризации является полимеризация метилметакрилата в присутствии ацетатов церия, кобальта, хрома и родия, циклопентадиеновых комплексов хрома, циркония и рутения, инициированная арилдиазониевыми солями или пероксидом бензоила [19, 25, 27, 30, 34]. Механизм этой реакции на настоящий момент неясен. Доказано лишь, что реакция протекает по радикальному типу. В ходе полимеризации отмечается повышение молекулярной массы

ПММА. Однако нелинейность роста ММ в зависимости от степени конверсии, относительно широкое ММР продуктов свидетельствуют о сложном механизме процесса. Полимеризация акрилатов и стирола в тех же условиях происходит по обычному радикальному механизму [37].

Среди описанных выше псевдоживых процессов, реакции с бимолекулярным реиницированием являются самыми “молодыми”, они изучены не так подробно, как процессы с мономолекулярным реиницированием. Что касается последних, то обзоры, в которых описаны закономерности псевдоживой полимеризации, существуют только для инифертерных процессов. И только недавно появилась обзорная работа Королева и Марченко [251], посвященная рассмотрению механизма и особенностей полимеризации в присутствии агентов обратимого ингибирования. В связи с этим в дальнейшем мы подробно рассмотрим именно закономерности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования.

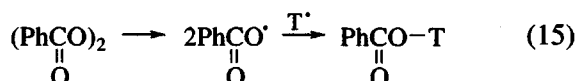
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПСЕВДОЖИВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИЛОВ

Псевдоживая полимеризация стирола в присутствии нитроксидов, и чаще всего – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) – наиболее детально изученный процесс обратимого ингибирования в радикальной полимеризации.

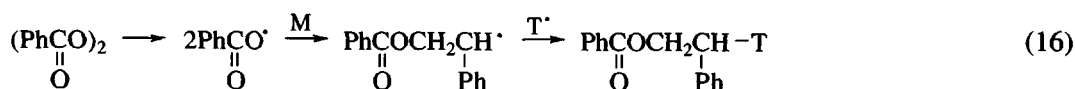
Описано два основных способа осуществления псевдоживой полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксидными радикалами. Первый – с использованием в качестве инициаторов алкоксиаминов или, что то же самое, аддуктов RT нитроксильных радикалов T· с активными радикалами R·. В этом случае нитроксиды образуются при распаде алкоксиаминов при высокой температуре



Алкоксиамины чаще всего получают разложением радикальных инициаторов в присутствии нитроксида в инертной среде [55, 56, 252 и ссылки в них]



или в растворе мономера



Описаны также и другие способы синтеза алкоксиаминов [56–61]. Достоинства и перспективы новых методов синтеза алкоксиаминовых инициаторов обсуждаются в кратком обзоре Tittell [62].

Второй способ проведения полимеризации в присутствии нитроксидов заключается во введении стабильных радикалов в обычную полимеризационную систему мономер–инициатор. Отношение нитроксил : инициатор обычно составляет (1.1–1.5) : 1.

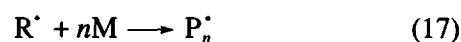
Исторически первым в работах Georges [63, 64] был предложен подход, который можно рассматривать как промежуточный между двумя, отмеченными выше способами проведения процесса – получение аддуктов RT in situ. Сначала полимеризационную смесь мономер–инициатор–нитроксил нагревают при относительно низкой температуре (95°C и ниже). При этом происходит распад инициатора с образованием аддуктов (выражения (15), (16)), нитроксил T* реагирует как необратимый ингибитор, а полимеризация не происходит. Затем ту же смесь нагревают до температуры выше 120°C, при которой начинается полимеризация, инициированная накопленными аддуктами.

Полимеризация стирола, инициированная алкоксиаминами

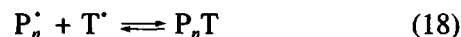
Кинетические закономерности процесса. Многочисленные исследования кинетики псевдоживой полимеризации стирола, инициированной алкоксиаминами, показали, что как и в обычной радикальной полимеризации расход мономера, т.е. скорость полимеризации, подчиняется уравнению первого порядка [65–69]. Это означает, что концентрация радикалов роста P_n^* сохраняется постоянной по ходу процесса. Однако, в отличие от традиционной полимеризации, природа стационарности в условиях обратимого ингибирования принципиально иная.

Известно, что в классической радикальной полимеризации стационарное состояние достигается в результате выравнивания скоростей зарождения цепей (иницирования) и их квадратичного обрыва. Условие стационарности по концентрации активных центров устанавливается практически с самого начала процесса: период нестационарности при мгновенном включении инициирования

(например УФ-излучения) определяется временем развития одной цепи, т.е. порядка долей секунды. При полимеризации, инициированной алкоксиаминами, картина оказывается совершенно другой. В самом начале процесса исходные алкоксиамины RT распадаются с образованием радикалов R* и T*, из которых они образованы (уравнение (14)). Активные радикалы R* начинают полимерную цепь



Цепь обрывается по реакции радикалов роста P_n^* с нитроксильным радикалом T*



Наряду с этой обратимой реакцией обрыва в начале процесса происходит и обычный необратимый квадратичный обрыв



Каждый акт квадратичного обрыва приводит к образованию мертвого полимера и высвобождению двух свободных радикалов T*. Это удалось наблюдать экспериментально методом ЭПР [65, 67]. Естественно, что по мере повышения концентрации свободного нитроксила растет и скорость реакции обратимого обрыва. Скорость квадратичного обрыва, наоборот, падает, так как по мере увеличения длины макрорадикалов возрастают диффузионные затруднения для этой реакции. Через 1 ч после начала реакции в системе, содержащей изначально 4×10^{-2} моль/л алкоксиамина, концентрация свободных нитроксидов становится постоянной $(5-6) \times 10^{-5}$ моль/л и в дальнейшем (при 125°C процесс длится около 50 ч) почти не меняется. Концентрация активных радикалов P_n^* также становится постоянной и равной $\sim 1.5 \times 10^{-8}$ моль/л. Таким образом, к моменту выхода на стационарность в системе образуется 3×10^{-5} моль/л мертвого полимера, что составляет не более 0.1% от числа цепей, растущих по псевдоживому механизму. Эти факты были надежно установлены Fukuda [65] в серии тщательно выполненных экспериментов. Компьютерный расчет кинетических параметров псевдоживой полимеризации, инициированной алкоксиаминами, также

предсказывает переход системы в стационарный режим [70], причем рассчитанная “степень диссоциации” полимерных аддуктов в стационарном состоянии $\beta = [T]/[PT] \approx 0.001$ [71] совпадает с экспериментальными результатами Fukuda².

Очевидно, что в условиях стационарности при избытке концентрации стабильных радикалов T^{\cdot} в 2.5–3 порядка относительно радикалов роста P^{\cdot} обрыв растущих цепей будет происходить только путем рекомбинации (уравнение (18)), а стационарность процесса обеспечиваться посредством равенства скоростей распада аддукта PT (реиницирования) и обрыва цепи на нитроксиле. Скорость реакции обрыва цепи на низкомолекулярном нитроксиле, в отличие от скорости квадратичного обрыва макрорадикалов, относительно мало зависит от вязкости среды, т.е. от степени конверсии мономера. Это обстоятельство определяет важное и характерное свойство псевдоживой полимеризации – отсутствие гель-эффекта [72, 73].

Стационарность в зарождении и гибели макромолекул в обычной радикальной полимеризации (во всяком случае при небольших конверсиях) приводит к тому, что ММ образующегося полимера практически не меняется по ходу полимеризации. Стационарность процесса полимеризации в условиях обратимого ингибирования обеспечивает линейный рост ММ конверсией благодаря присоединению все новых порций мономерных звеньев между актами реиницирования и обрыва цепи.

Очевидно, что после присоединения очередной порции мономерных звеньев обрыв цепи происходит на “случайных” нитроксильных радикалах, находящихся в объеме, а не на “своем” нитроксиле, оторвавшемся от данного макрорадикала. Экспериментально это было доказано Hawker [74].

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что в стационарной области скорость полимеризации не зависит от концентрации алкоксиамина RT , а определяется только природой нитроксильной группы T [65, 67–69, 75, 76]. Так, при любой концентрации различных алкоксиаминовых инициаторов на основе ТЕМПО величина приведенной (т.е. отнесенной к текущей концентрации мономера) скорости псевдоживой полимеризации при 120–125°C составляет $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [65, 67].

² На самом деле, как было показано в работе [253], величина β растет по ходу полимеризации по закону $\sim t^{1/3}$. Это обстоятельство не нарушает условия стационарности, так как в течение стационарного периода значение β изменяется всего в 2–2.5 раза.

Ряд авторов [65, 66, 76, 77] обратили внимание на то, что во многих случаях скорость псевдоживой полимеризации стирола сопоставима со скоростью его спонтанной термической полимеризации. Поэтому они предположили, что скорость псевдоживой полимеризации стирола определяется не реакцией обратимого ингибирования, а процессом спонтанного иницирования, происходящим при высокой температуре. Данная точка зрения представляется весьма спорной по следующим соображениям.

1. По ходу полимеризации концентрация стирола уменьшается, следовательно, скорость процесса спонтанного иницирования должна падать, так как спонтанное иницирование – это реакция второго или даже третьего порядка по мономеру [78] (механизм реакции окончательно не установлен (см., например, работу [79])).

2. У разных авторов данные по скорости спонтанного иницирования очень сильно различаются. Fukuda показал, что вклад спонтанного иницирования в количество образующихся макромолекул не может составлять более 10% [80]. По нашим данным [81], процесс спонтанного иницирования может играть существенную роль только при концентрации аддукта не более 10^{-4} моль/л, тогда как реально применяемые концентрации на 1–3 порядка выше.

3. Скорость полимеризации зависит от природы нитроксильного радикала, чего не должно быть, если полимеризация определяется процессом спонтанного иницирования.

По нашему мнению, независимость стационарной концентрации активных радикалов и соответственно стационарной приведенной скорости полимеризации $d[M]/[M]dt$ от концентрации аддукта вытекает из самого механизма процесса. Равновесие обратимого обрыва определяется величиной константы равновесия

$$K = \frac{k_{-T}}{k_T} = \frac{[P^{\cdot}][T^{\cdot}]}{[PT]} \quad (20)$$

Концентрация аддуктов PT практически равна концентрации введенного алкоксиамина $[PT] = [RT]$, откуда

$$-d[M]/[M]dt = k_p[P^{\cdot}] = k_p K [RT]/[T] \quad (21)$$

В условиях стационарности, как это было предсказано кинетическими расчетами [71], а затем экспериментально подтверждено на близких к рассматриваемым системам [81], выполняется соотношение $[T]/[RT] = \beta = \text{const}$. В этом случае скорость полимеризации не зависит от концентрации алкоксиамина и определяется только значением

Таблица 1. Значения константы равновесия диссоциации аддукта ПС–ТЕМПО

Режим	[PT], ммоль/л	T, °C	$K \times 10^{11}$, моль/л	Литература
А*	3.7	90	0.1	[77]
	12***	120	1	[71]
	20	125	2.1	[65, 67]
	35	125	1.2	[66]
	10****	120	600	[262]
Б**	36	120	6	[108]
	10, 30	120	<10	[20]
	6–7.5	120	1.5	[81]
	36	125	3.4	[111]

* Иницирование алкоксиаминами.

** Иницирование бензоилпероксидом или ДАК в присутствии ТЕМПО.

*** Т – ди-*трет*-бутилнитроксил.**** Т – N-*трет*-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпро-пил)]-нитроксил.

константы скорости роста и константы равновесия диссоциации

$$-d[M]/[M]dt = k_p K/\beta \quad (22)$$

Таким образом, основной реакцией, определяющей не только псевдоживой механизм полимеризации, но и ее скорость, является равновесный процесс обратимой диссоциации аддуктов РТ в ходе полимеризации, характеризующийся константой равновесной диссоциации (уравнение (20)). В связи с этим во многих работах были предприняты попытки определить или хотя бы оценить ее значение (табл.1). Видно, что при 120–125°C эта величина равна $\sim 10^{-11}$ моль/л. Отметим, что такая казалась бы очень низкая величина константы равновесия оказывается вполне достаточной для реализации псевдоживого роста цепи.

Молекулярно-массовые характеристики образующегося ПС. Как уже было отмечено, главным критерием “живой” полимеризации является линейный рост M_n полимера с конверсией. В истинно “живой” полимеризации он достигается путем позвенного присоединения мономера к растущему центру при отсутствии обрыва и сохранении постоянным числа растущих цепей в течение всей полимеризации. В псевдоживой радикальной полимеризации рост макромолекул происходит сту-

пенчато, в короткие периоды их “оживания” между актами реиницирования и обрыва цепи на нитроксилах. Основные закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик “живой” полимеризации присущи также и псевдоживой полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования: M_n линейно растет с конверсией, что отмечается практически всеми авторами, изучавшими этот процесс; темп роста ММ обратно пропорционален концентрации инициатора – алкоксиамины [68, 69]; абсолютное значение степени полимеризации ПС определяется формулой, характерной для живых процессов [82]

$$P_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} q, \quad (23)$$

где q – конверсия.

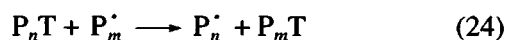
Истинная “живая” полимеризация характеризуется узким ММР образующегося полимера. Коэффициент полидисперсности в “живой” ионной полимеризации как правило не превышает 1.1–1.2. Это достигается благодаря тому, что все цепи зарождаются практически одновременно и одинаково растут по ходу полимеризации. В псевдоживой полимеризации не может происходить одновременного роста всех цепей; в каждый конкретный момент времени растущими являются лишь $\sim 10^{-8}$ моль/л макромолекул, тогда как остальные 10^{-2} – 10^{-3} моль/л остаются спящими. Величина одной “ступеньки”, на которую нарастает цепь за время между актами реиницирования и обрыва, естественно имеет ММР такое же, как и в обычных радикальных процессах ($M_w/M_n = 2$), однако, по мере увеличения числа “ступенек” происходит усреднение ММР макромолекул по закону $M_w/M_n = 1 + 2/k_{-T}t$ [80]. Поэтому при большом количестве “ступенек” ПС, образующийся в присутствии нитроксидов, по коэффициенту полидисперсности практически не отличается от ПС, полученного “живой” анионной полимеризацией. Гель-хроматографический анализ ПС, полученного при псевдоживой полимеризации, показал, что коэффициент полидисперсности M_w/M_n в начале полимеризации близок к двум, затем происходит сужение ММР, и, начиная с 20%-ной конверсии, M_w/M_n становится 1.2–1.3 [71, 72]. В этой области конверсий полидисперсность ПС не зависит от концентрации инициатора [69]. На глубоких конверсиях наблюдается некоторое возрастание M_w/M_n до 1.4 за счет накопления мертвых цепей [77].

Как и в случае истинно живой полимеризации, ПС, полученный в условиях обратимого ингибирования, может иницировать дальнейшую полимеризацию стирола. При этом она также протекает

по псевдоживому механизму со всеми его характерными особенностями – постоянством приведенной скорости полимеризации, линейным ростом ММ и т.п. В отличие от инициирования низкомолекулярным алкоксиамином, при инициировании полимеризации аддуктом ПС–ТЕМПО уже с самого начала образуется ПС с узким ММР ($M_w/M_n = 1.2-1.3$) [65, 67, 83, 84].

Механизм и кинетика реакций реинициирования и обрыва цепи. Описаны два принципиальных подхода к определению механизма и кинетики реакции реинициирования, т.е. реакции распада концевой нитроксильной группы в ПС. Первый основан на гель-хроматографическом анализе продуктов полимеризации, инициированной аддуктом РТ [85]. Второй способ заключается в изучении распада аддуктов РТ в присутствии ловушек активных радикалов P^* , высвобождающиеся при этом свободные нитроксилы регистрируются методом ЭПР. В качестве радикальных ловушек применяются бензохинон [254] или растворенный кислород [255]. Оказалось, что распад аддукта ПС–ТЕМПО – это реакция первого порядка. Определенные обоими методами значения константы ее скорости достаточно близки и равны $k_{-T} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 100°C [255] и $5.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 114°C [85].

Ранее высказывалось мнение [71, 64, 86], что механизм распада лабильной концевой связи – бимолекулярный и связан с протеканием реакции радикального обмена



Позднее Fukuda [85] экспериментально доказал, что механизм распада аддукта ПС–ТЕМПО – процесс мономолекулярный, и в этом смысле ничем не отличается от механизма распада исходного инициатора – алкоксиамина. Независимое определение константы скорости распада низкомолекулярного аддукта ТЕМПО показало [76, 256], что она с экспериментальной точностью совпадает с константой скорости распада аддукта ПС–ТЕМПО.

Известно, что для низкомолекулярных алкильных, циклоалкильных, карбонильных и ацильных радикалов k_T составляет $(0.8-2) \times 10^9$ л/моль с и практически не зависит от температуры [87]; для бензильного и других сопряженных радикалов эта величина несколько ниже – $(2-5) \times 10^8$ л/моль с [88]. При переходе от невязких к вязким и от неполярных к полярным растворителям k_T может снижаться на порядок [89].

Недавно был предложен оригинальный подход к определению k_T реакции полистирольного радикала с нитроксилами [257]. Метод основан на

измерении длины цепи L , образующейся за время между актами инициирования и обрыва цепи на нитроксилах в отсутствие реинициирования при 60°C : $L = k_p[M]/k_T[T]$. Установленное таким образом значение $k_T = 0.8 \times 10^7$ л/моль с не должно заметно изменяться при повышении температуры, поскольку реакция захвата – процесс практически безактивационный.

Из найденного значения k_T , и, полагая что на начальных степенях превращения концентрация мономера меняется несущественно, можно оценить величину “ступеньки” L , на которую нарастает цепь за время между актами реинициирования и захвата в начале процесса. Вычисленная в соответствии с данными Fukuda при концентрации инициатора 4×10^{-2} моль/л [67] она составляет около 10–20 звеньев. Поскольку при такой концентрации инициатора за 4 ч цепь нарастает до ~60 звеньев, это означает, что макромолекула “просыпается” для роста 3–6 раз, а среднее время “сна” между актами обрыва и реинициирования составляет 40–80 мин. К концу полимеризации, которая длится около 2 суток, суммарное число “ступенек” должно быть в этом случае не менее 60. Из-за уменьшения концентрации мономера величина “ступенек” от начала процесса к концу должна заметно снижаться.

Побочные реакции. Кроме основной реакции обратимого ингибирования (20), определяющей псевдоживой характер полимеризации стирола в присутствии нитроксилов, протекают также и побочные, но существенные процессы.

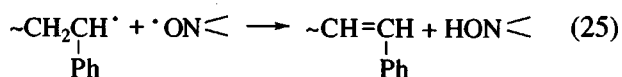
Реакция спонтанного инициирования, которая уже была рассмотрена выше, в обычных условиях проведения псевдоживой полимеризации стирола, при высокой концентрации алкоксиамина, принципиальной роли не играет, хотя и приводит к некоторому увеличению доли мертвого полимера на глубоких конверсиях и соответственно уширению ММР.

Квадратичный обрыв на начальном этапе реакции является необходимым для создания в реакционной системе такой концентрации нитроксила, которая обеспечивает в ходе процесса преобладание обратимого обрыва над квадратичным. Но, как уже было отмечено, доля мертвых цепей, образующихся на этом этапе реакции, несущественна. На стационарном участке реакции квадратичный обрыв уже не является необходимым, и его можно рассматривать как побочный процесс. Вероят-

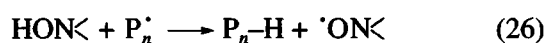
ность его, равная $\frac{w_i}{w_T} = \frac{k_i[P]^2}{k_T[P][T]} = \frac{k_i[P]}{k_T[T]}$, при обычных условиях обратимого ингибирования не

превышает 1% [81]. Но, так как квадратичный обрыв, в отличие от обрыва на радикалах нитроксила, необратим, к концу процесса доля “мертвых” цепей за счет квадратичной рекомбинации становится существенно больше.

Одной из побочных реакций полимеризации в присутствии нитроксилов является диспропорционирование между нитроксилами и макрорадикалами с образованием винильной группы на конце цепи и гидросиламина



Подробно этот процесс был изучен в работах [67, 71, 90, 258]. Ряд авторов [90, 91, 258, 259] рассматривают данный процесс не как необратимый обрыв, а как распад аддукта с деструкцией, т.е. как реакцию первого порядка. Считая, что содержание двойных связей в ПС – это результат “распада с деструкцией”, Fukuda нашел его константу скорости и определил аррениусову зависимость вероятности P “распада с деструкцией” по отношению к радикальному распаду: $P = 29 \exp(-29 \text{ кДж/РТ})$. Из этих данных следует, что с ростом температуры вклад диспропорционирования увеличивается: при 120°C 10%-ная доля “мертвых” цепей накопится через 15 ч, а при 140°C – уже через 1.5 ч после начала полимеризации. Matyjaszewski [71] и Georges [92] рассматривают диспропорционирование как необратимый путь обрыва за счет отщепления нитроксилом β -H атома от концевого звена растущей цепи. Вероятность такого обрыва по отношению к обратимому обрыву составляет 1% при 120°C, что приводит к накоплению 20% “мертвых” цепей при 80%-ной конверсии. Механизм диспропорционирования, как было показано в работе [258], существенно зависит от природы радикалов R' и R'' . Образующийся при таком обрыве гидросиламин, согласно данным [93, 259], вступает в реакцию вторичного ингибирования с регенерацией нитроксила



В отсутствие мономера термолит алкоксиаминового инициатора приводит количественно к образованию гидросиламина и алкена [92].

Чтобы оценить вклад необратимого обрыва в процесс образования ПС, Priddy [94] синтезировал два новых алкоксиаминовых инициатора RT с хромофорной азобензольной группой – один содержал такую группу в радикале R' , а другой – в нитроксиле T' . Оказалось, что в полученном ПС ~80% цепей включают иницирующий фрагмент

алкоксиамина и только ~70% имеют концевую нитроксильную группу; с ростом степени полимеризации ПС доля обоих фрагментов инициатора снижается. Напротив, Hawker и Yoshida из данных ЯМР-анализа сделали вывод, что все макромолекулы содержат строго по одной иницирующей и нитроксильной группе [95–97]. Попытка определить тип концевых групп в ПС с помощью масс-спектроскопии оказалась неудачной из-за деструкции ПС в ходе анализа [98, 99].

К числу побочных реакций можно отнести и образование нового нитроксила, который обнаруживается по спектрам ЭПР, на промежуточных временах полимеризации, о чем сообщалось в работе [65]. Природа нитроксила, механизм его появления, действия и исчезновения до сих пор непонятны. Заметного действия на равновесие обратимого ингибирования он, по-видимому, не оказывает [81].

Общепринятым считается, что нитроксилы – это стабильные радикалы, не способные присоединяться по двойной связи, что подтверждается и квантово-химическим расчетом энтальпии указанного процесса [100]. Недавно появившиеся сообщения [101, 102] свидетельствуют о том, что это не так. При нагревании стирола (120°C) в эквимольном соотношении с ТЕМПО образуется (очевидно по реакции присоединения к двойной связи) диаддукт Т–стирол–Т с выходом 20–40% за 2 ч. Удалось измерить константу скорости присоединения 4,4-диметоксидифенилнитроксила к стиролу – 3.5×10^{-7} л/моль с при 80°C.

В качестве побочных реакций при псевдоживой полимеризации можно рассматривать все процессы передачи цепи. Значения C_m и C_p констант передачи цепи на мономер и полимер при полимеризации стирола при 120°C составляют 10^{-3} и 10^{-4} . Это означает, что заметного вклада данных реакций можно ожидать в условиях, когда ММ полистирола $M_n > 10^5$, т.е. при малых концентрациях нитроксила и высоких конверсиях. По данным Matyjaszewski [71] при конверсии 80% количество “мертвых” цепей, образовавшихся за счет актов передачи, составляет не более 10% от общего числа макромолекул.

При обычных условиях обратимого ингибирования роль побочных процессов незначительна и не приводит к нарушению псевдоживого механизма полимеризации. Вклад их в полимеризацию становится заметным лишь при низких концентрациях инициатора, при высоких температурах и на глубоких конверсиях. Кинетический анализ полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО с учетом различных побочных реакций – спонтан-

ного инициирования, квадратичного обрыва, передачи и необратимого диспропорционирования цепей показал, что доля “мертвых” цепей к концу полимеризации в обычных условиях обратимого ингибирования близка к 25% [71].

На основании анализа литературных данных можно полагать, что “идеальная” псевдоживая полимеризация стирола в условиях обратимого ингибирования нитроксилами реализуется в интервале концентраций инициатора 5×10^{-3} – 5×10^{-2} моль/л и в области конверсий до 70%. В этих условиях обеспечивается синтез ПС со строго контролируемой ММ в диапазоне от нескольких тысяч до 50 000–60 000. При образовании ПС с $M > 6 \times 10^4$ становятся заметными отклонения от закономерностей псевдоживого роста за счет накопления “мертвых” цепей в результате перечисленных побочных процессов.

Синтез и выделение алкоксиаминовых инициаторов как правило достаточно сложны. Оказалось, что практически тех же результатов контроля ММ и ММР полистирола можно достичь существенно проще – путем введения нитроксилов в обычную радикальную полимеризацию стирола.

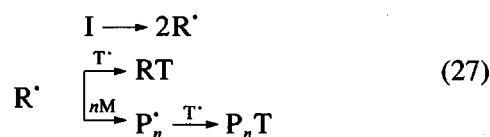
*Кинетика и механизм
псевдоживой полимеризации стирола,
инициированной обычными инициаторами
в присутствии нитроксилов*

Кинетика процесса. Введение нитроксильных радикалов, как и других сильных ингибиторов, в радикальную полимеризацию – традиционный метод исследования кинетики распада инициатора. Пока в системе присутствует ингибитор, полимеризация не наблюдается (индукционный период); когда ингибитор израсходован – полимеризация начинается и протекает с обычной скоростью или несколько меньшей (вторичное ингибирование) [103, 104]. В этих экспериментах всегда выполняется условие: концентрация инициатора должна быть много больше концентрации ингибитора.

При температуре выше 100°C реакция обрыва цепи на нитроксилах, как уже отмечалось, становится обратимой. Очевидно, что если число активных радикалов R^{\cdot} , начинающих цепь, равно числу нитроксильных радикалов T^{\cdot} , обратимо обрывающих цепь, то система переходит в режим псевдоживой полимеризации, как было описано выше для случая алкоксиаминов. Для этого необходимо, чтобы концентрация нитроксила была в $2f$ раз больше концентрации инициатора I : $[T^{\cdot}] = 2f[I]$, где

f – эффективность инициирования. Наиболее неожиданным свойством рассматриваемой системы оказалось то, что на самом деле выполнение данного условия не является обязательным, и псевдоживая полимеризация может происходить даже при значительном отклонении соотношения концентраций ингибитора и инициатора от оптимального [105–107].

Рассмотрим подробнее процессы, протекающие в системе стирол–инициатор–нитроксила. Псевдоживую полимеризацию проводят обычно при высоких температурах (120–130°C); в этих условиях распад таких инициаторов, как бензоилпероксид или ДАК, происходит очень быстро. Например, при 120°C период полураспада пероксида бензоила составляет 2–3 мин [108, 109]. Распад инициатора приводит к быстрому расходу нитроксила по реакции захвата активных радикалов, образовавшихся при распаде инициатора³



В результате этих реакций уже в первые минуты процесса образуются алкоксиамин RT и олигомерные аддукты радикалов роста стирола с нитроксилом T .

При $[T^{\cdot}] \sim 2f[I]$ концентрация нитроксила за 10–15 мин падает практически до нуля [81, 108]. Затем система переходит в режим псевдоживой постполимеризации, инициированной накопившимися низкомолекулярными и олигомерными аддуктами. Как и в случае инициирования полимеризации алкоксиаминами, в течение первого часа происходит высвобождение нитроксила, после чего система выходит на стационарный режим. Поскольку концентрация нитроксила в данном случае проходит через минимум (нитроксила в этой точке практически исчезает, $[T^{\cdot}] = 10^{-6}$ – 10^{-7} моль/л), на кинетических кривых полимеризации стирола наблюдается ярко выраженный всплеск полимеризации в начальный период (рис. 1а).

³ При инициировании пероксидами расход нитроксила происходит также и по реакции индуцированного распада [110]: $T^{\cdot} + I \longrightarrow R^{\cdot} + B$, где B – продукт нерадикальной природы. Механизм такого распада до конца не ясен; в работе [64] на основании данных ЯМР продуктов распада пероксида бензоила в присутствии ТЕМПО предлагается процесс, протекающий с образованием гидроксиламина (авторы называют его нитроном) и бензойной кислоты. Заметный вклад этого процесса проявляется только при высокой концентрации нитроксила $>10^{-2}$ моль/л [81].

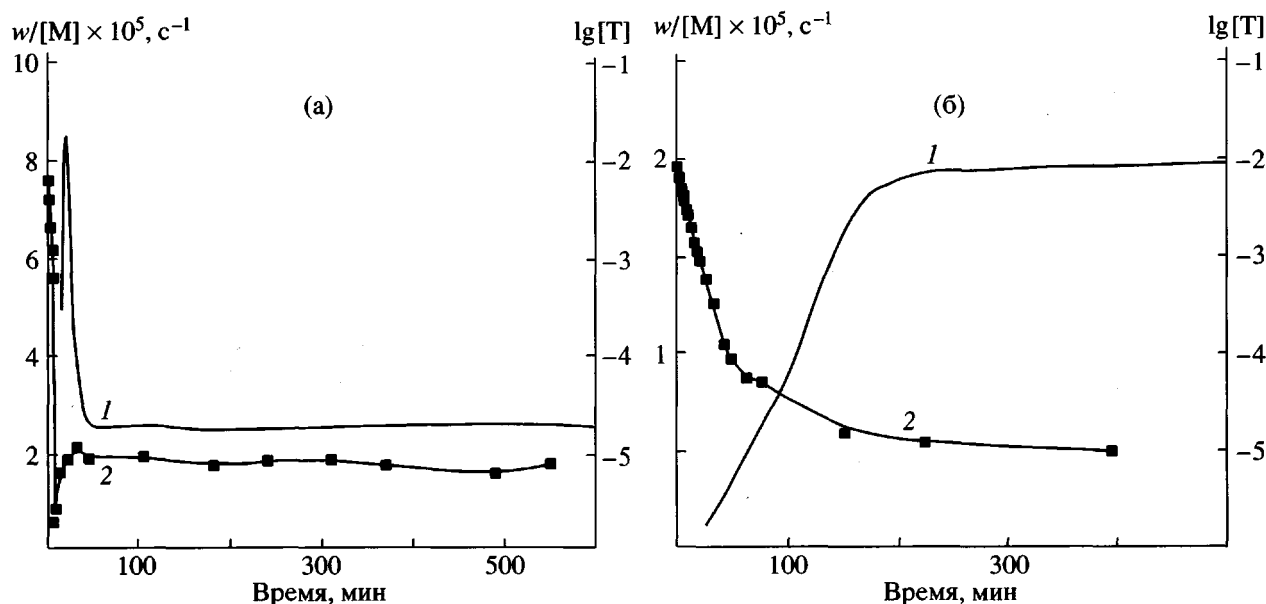


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации стирола (1) и концентрации ТЕМПО (2) от времени реакции. [Пероксид бензоила] = 5 ммоль/л, [ТЕМПО] = 6 (а) и 7.5 ммоль/л (б). $T = 120^\circ\text{C}$ [81].

При $[T^*] < 2f[I]$ к моменту исчезновения T^* в системе еще остается инициатор. Из-за высокой скорости иницирования в системе дополнительно образуются короткие цепочки “мертвого” полимера. Однако после полного распада инициатора и в этом случае процесс переходит в режим псевдоживой постполимеризации, инициированной образовавшимися первичными аддуктами.

Если $[T^*] > 2f[I]$, первые акты процесса реиницирования начинаются на фоне избыточной концентрации нитроксила. Никакого всплеска полимеризации в данной системе, естественно, не наблюдается. Вследствие побочных реакций (в первую очередь, по-видимому, прямой реакции присоединения нитроксила к стиролу [101, 102]) концентрация нитроксила снижается и только через несколько часов достигает величины, необходимой для поддержания стационарного процесса (рис. 1б). В таких системах число растущих цепей всегда больше, чем число молекул исходного инициатора [105].

Таким образом, как при относительном избытке, так и при недостатке нитроксила по отношению к инициатору система проявляет редкий кинетический эффект – самонаведения на стационарный режим псевдоживой полимеризации. Во всех случаях число растущих цепей на протяжении процесса определяется числом молекул нитроксила, а не числом молекул инициатора.

Во всех изученных системах [81, 108] одновременно с выходом концентрации ТЕМПО на постоянное значение становится постоянной и кон-

центрация растущих макрорадикалов. Продолжительность нестационарного участка меняется в зависимости от условий процесса, но для систем с соотношением ингибитор : инициатор близким к удвоенной эффективности иницирования период нестационарности не превышает 1–2 ч. В стационарной области концентрация T^* и активных радикалов оказывается такой же, что и при иницировании полимеризации алкоксиаминами, поэтому скорость обоих процессов совпадает. Совпадают и значения констант обратимого ингибирования (табл. 1).

При одном и том же соотношении ТЕМПО : пероксид бензоила при изменении абсолютной концентрации нитроксила стационарная приведенная скорость полимеризации практически не изменяется и составляет $2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 120°C [81]. Этот факт аналогичен отмеченной выше независимости стационарной скорости полимеризации стирола от концентрации инициатора в полимеризации, инициированной алкоксиаминами.

Вопрос о том, как будет влиять существенный избыток или недостаток нитроксила на кинетику процесса, был изучен в работах Matyjaszewski [20, 105]. Оказалось, что с увеличением концентрации ТЕМПО скорость полимеризации резко снижается. При трехкратном недостатке нитроксила полимеризационная система достигает своего стационарного состояния через 5 ч после начала реакции, а при трехкратном избытке вообще не выходит на стационарный режим.

В этих же работах было отмечено, что при замене инициатора пероксида бензоила на ДАК скорость полимеризации в стационарной области не меняется. Продолжительность нестационарного периода при иницировании ДАК короче, что связано с более быстрым распадом ДАК по сравнению с пероксидом бензоила. Однако при замене нитроксила ТЕМПО на ди-*трет*-бутилнитроксил (ДТБН) скорость полимеризации возрастает в 1.5 раза, на проксил – в 3 раза, а на 4-фосфонокси-ТЕМПО – на порядок. Вообще по “активности” нитроксилы можно выстроить в ряд ТЕМПО ~ 4-гидрокси-ТЕМПО < 4-ацетамидо-ТЕМПО < 4-оксо-ТЕМПО < ДТБН < проксил ≪ ≪ фосфонозамещенные⁴ и дифенилдиалкилпирролидоновые нитроксилы [20, 100, 111–114, 256]. Это еще раз подтверждает, что в стационарном состоянии полимеризация “забывает” о том, что и как ее иницирует, но хорошо “помнит”, что ее обратимо ингибирует.

То, что полимеризация, инициированная пероксидом бензоила в присутствии ТЕМПО, в стационарной области ничем не отличается от полимеризации, инициированной алкоксиаминами, доказывает и тот факт, что M_n полистирола увеличивается пропорционально конверсии мономера. Темп ее повышения, как и следовало ожидать, не зависит от природы и концентрации инициатора, но определяется исходной концентрацией нитроксила, поскольку число способных к росту цепей совпадает с количеством исходного нитроксила [105].

Молекулярно-массовые характеристики образующегося ПС. Подробно особенности формирования ММР в системе стирол–бензоилпероксид–ТЕМПО были рассмотрены в обзорной работе [86]. На начальных степенях превращения (~1%) в нестационарной области коэффициент полидисперсности ПС достаточно высок (>6). Это связано с тем, что олигомерные молекулы формируются при постоянно меняющейся концентрации ТЕМПО. Однако по мере выхода системы на стационарный режим ММР полимера сужается, и в области конверсий больше 20% M_w/M_n не превышает 1.2–1.3. Чем ближе соотношение ТЕМПО : пероксид бензоила к удвоенной эффективности иницирования, тем уже ММР полистирола в стационарной области. При изменении соотношения ТЕМПО : пероксид бензоила от 1.35 : 1 до 0.48 : 1 при одном и том же времени полимеризации 5 ч (135°C) молекулярная масса ПС повышается с 6.5×10^3 до 2.1×10^4 , а коэффициент полидисперс-

ности проходит через минимум $M_w/M_n = 1.2$ при 1.22-кратном избытке ТЕМПО и возрастает до 1.6 при 2-кратном недостатке. В отсутствие ТЕМПО молекулярная масса ПС составляет 3.5×10^5 и коэффициент полидисперсности – 1.8. Следовательно, контроль ММ и ММР полимера достигается даже при двукратном недостатке ингибитора [106, 107].

*Другие способы осуществления
псевдоживой полимеризации стирола
с участием нитроксидов*

Двустадийный способ псевдоживой полимеризации. В этом случае первый этап процесса – разложение инициатора, на котором образуются алкоксиамины и аддукты олигостирола с нитроксидом, проводится при более низкой температуре (при 95°C), а основной процесс полимеризации – при более высокой (120–130°C). Предполагалось [63, 64], что нестационарный участок при этом будет пройден при температуре, когда реиницирования и, следовательно, полимеризации практически еще нет, и это, как предполагалось, позволило бы получать ПС с таким же узким ММР, как и при иницировании процесса алкоксиаминами.

Результаты показали, что по кинетическим закономерностям полимеризации [115], а также по молекулярно-массовым параметрам продукта [63, 64] такой путь, по сравнению с одностадийным процессом, существенных преимуществ не имеет.

Автополимеризация стирола в присутствии нитроксила. Особый тип псевдоживой полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования – автополимеризация в присутствии нитроксила без участия инициатора. В данном случае роль инициатора играет сам стирол, точнее – его моно- и бисаддукты, которые образуются при термоллизе стирола в присутствии ТЕМПО [116–118]. В начале реакции, когда в системе существует огромный избыток ТЕМПО, естественно, никакой полимеризации не происходит, а осуществляется лишь постепенное накопление низкомолекулярных аддуктов. По мере их накопления наступает момент, когда концентрация нитроксила снижается настолько, что становится возможной полимеризация. Продолжительность индукционного периода зависит от соотношения ТЕМПО : стирол; при соотношении 1 : 50 она составляет 18 ч, а при соотношении 1 : 400 – 1.5 ч. После начала полимеризации поведение системы напоминает полимеризацию стирола, инициированную пероксидом бензоила в условиях большого избытка ТЕМПО

⁴ Высокая скорость полимеризации в присутствии фосфонозамещенных нитроксидов, по-видимому, связана с заметной деструкцией нитроксила по ходу процесса [256, 260].

(см. выше). Полимеризация также протекает по псевдоживому механизму. Молекулярная масса ПС повышается линейно с конверсией. Коэффициент полидисперсности ПС увеличивается с 1.15 до 1.5 с ростом соотношения ТЕМПО : мономер от 1 : 50 до 1 : 1000. (Для сравнения: ПС, полученный термически в отсутствие ТЕМПО, имеет молекулярную массу 2.2×10^5 и $M_w/M_n = 2.35$, а в присутствии 0.5 мол. % ТЕМПО эти показатели равны соответственно 20.1×10^3 и 1.26.) Таким образом, добавление даже малых количеств ТЕМПО к стиролу превращает спонтанную автополимеризацию стирола в псевдоживую.

*Кинетическое описание
псевдоживой полимеризации стирола
в условиях обратимого ингибирования*

Для описания кинетики псевдоживой полимеризации стирола и ММР ее продуктов предлагались различные кинетические схемы. Идеальная модель Georges–Mahabadi [119], которая учитывает только реакции роста цепи и обратимого ингибирования, как уже указывалось выше, позволяет для полимеризации, инициированной алкоксиаминами, удовлетворительно описать скорость реакции, темп конверсионного увеличения ММ и коэффициент полидисперсности в стационарной области.

Адекватно предсказать изменение концентрации компонентов, скорости реакции и молекулярно-массовых характеристик ПС во всей области полимеризации могут лишь более сложные схемы, включающие также реакции квадратичного обрыва, спонтанного инициирования, диспропорционирования радикалов и передачи цепи на мономер и полимер, и требующие численного решения [70, 71, 120–122, 253]. Кинетическое описание псевдоживой полимеризации в присутствии нитроксидов обобщено и подробно изложено в обзоре [251].

*Влияние условий проведения реакции
на псевдоживую радикальную полимеризацию*

Влияние температуры на псевдоживую полимеризацию. Данные о влиянии температуры на псевдоживую полимеризацию стирола в условиях обратимого ингибирования немногочисленны [67, 76, 111, 112, 115, 255, 256]. Из общих соображений ясно, что значение константы k_{-T} скорости диссоциации должно достаточно сильно зависеть от температуры, поскольку энергия активации диссоциации должна составлять величину, близкую к энергии разрываемой лабильной связи. Обратная

реакция – рекомбинация радикалов P^* и T^* практически безактивационна. Соответственно значение константы равновесия $K = k_{-T}/k_T$ должно увеличиваться с ростом температуры. Величина стационарной концентрации нитроксила, по нашим данным, зависит от температуры незначительно. В этом случае основным результатом смещения равновесия диссоциации аддуктов при повышении температуры должно быть повышение концентрации активных радикалов и, следовательно, рост скорости полимеризации без заметного изменения псевдоживого характера процесса. Экспериментальные данные подтверждают такой вывод.

Установлено, что скорость полимеризации, инициированной ди-*трет*-бутилнитроксильными алкоксиаминами, на стационарном участке возрастает в интервале 80–100°C [68]. Об этом же свидетельствуют и результаты работы [111], в которой измеряли начальную скорость полимеризации, инициированной пероксидом бензоила в присутствии ТЕМПО в области 115–135°C. Сведения о кинетических параметрах температурной зависимости полимеризации стирола достаточно противоречивы. Достоверной можно считать лишь энергию активации распада низкомолекулярных аддуктов с различными нитроксилами $E_a = 120–130$ кДж/моль [256]. По нашим данным, для макромолекулярного аддукта ПС–ТЕМПО $E_a = 140$ кДж/моль. На рост ММ, а также на полидисперсность ПС на начальных и средних конверсиях температура существенно не влияет [68]; на глубоких конверсиях оптимальным интервалом для получения узкодисперсного ПС является температура 120–140°C [123].

Псевдоживая полимеризация стирола в различных растворителях. Еще менее изученным является влияние растворителя на кинетику и механизм процесса псевдоживой полимеризации. Сообщалось [81], что в стационарной области приведенные скорости полимеризации в 50%-ных растворах в бензоле, циклогексане, ацетонитриле и этилацетате практически совпадают и вдвое ниже, чем в массе, что соответствует первому порядку по мономеру. Подробно влияние концентрации растворителя на кинетику процесса было проанализировано лишь на примере анизола [124]. В интервале концентраций стирола 10–80 % порядок полимеризации по мономеру также равен единице. Во всех изученных системах ММ линейно повышается с конверсией, а темп ее роста прямо пропорционален концентрации мономера. Коэффициент полидисперсности ПС составляет 1.2–1.3 независимо от концентрации мономера.

Способы повышения скорости псевдоживой полимеризации. Главный недостаток псевдоживой полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования нитроксилами – ее низкая скорость. При 120°C полимеризация длится двое суток. Причина этого заключается в низкой скорости распада аддуктов и высокой скорости обрыва растущих цепей при рекомбинации со стабильными радикалами. С самого начала исследования полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования вставал вопрос – можно ли повысить скорость полимеризации, не нарушая ее псевдоживого характера?

Выше было показано, что на стационарном участке процесса концентрация нитроксила автоматически устанавливается такой, чтобы скорость полимеризации оставалась постоянной. Поэтому изменение концентрации алкоксиамина или соотношения инициатор : ингибитор не могут быть использованы для существенного изменения скорости процесса.

Увеличение концентрации активных радикалов путем дальнейшего повышения температуры для сдвига равновесия диссоциации в сторону увеличения концентрации активных радикалов роста цепи оказывается малоприемлемым из-за возрастания при этом вклада побочных реакций. Более реальным способом увеличения скорости полимеризации оказалось уменьшение стационарной концентрации нитроксила, т.е. уменьшение скорости обратимого обрыва. Это может быть достигнуто введением специальных добавок, которые необратимо реагируют с нитроксилом. Такими добавками служат сильные органические кислоты, некоторые их производные и восстановители (сахара, альдегиды), которые переводят нитроксила в соответствующий гидроксилламин.

Естественно, что включение новой реакции, приводящей к необратимому выводу нитроксила, должно в принципе нарушить стационарный режим процесса и привести к постоянному смещению равновесия диссоциации в сторону уменьшения концентрации аддукта (т.е. числа растущих цепей), усилению квадратичного обрыва (т.е. появлению дополнительного количества “мертвых” цепей), удлинению “ступеньки” и в конечном счете – к уширению ММР. Однако, если концентрация вводимой добавки (или ее часть, которая расходуется в ходе процесса) много меньше концентрации введенного нитроксила, то последствия такого вмешательства в реакцию могут быть достаточно благоприятными.

Добавление 30 ммоль/л камфоросульфокислоты приводит к увеличению скорости полимериза-

ции в 4 раза и молекулярной массы ПС в 2 раза. Естественно, что коэффициент полидисперсности ПС при этом возрастает до 1.4 [125]. По данным, полученным методом ЭПР, увеличение скорости происходит за счет снижения стационарной концентрации ТЕМПО в 4 раза [126]. Предполагается, что под действием камфоросульфокислоты нитроксила диспропорционирует на гидроксилламин и оксиаммонийную соль. Высказывалось также предположение, что сильные органические кислоты могут снижать k_t подобно понижению k_t под действием полярных растворителей [127]. Резко уменьшают стационарную концентрацию ТЕМПО и тем самым увеличивают скорость полимеризации не только сильные органические кислоты, но и их соли. Так, 2-фтор-1-метилпиридиний-*n*-толуолсульфонат снижает концентрацию ТЕМПО практически до нуля за 4–7 ч, поэтому полимеризация протекает с ярко выраженным автоускорением. Полидисперсность ПС в этом случае существенно возрастает [128]. Слабые органические кислоты, такие как бензойная и дифенилуксусная, не оказывают влияния на скорость полимеризации.

Самый значительный эффект вызывает добавление в полимеризат уксусного ангидрида: введение всего 1 мас. % этой добавки приводит к снижению времени полимеризации в 12 раз и увеличению молекулярной массы ПС до 1.5×10^5 при сохранении относительно узкого ММР [129]. Действие уксусного ангидрида, по мнению одних авторов [129], связано с ацилированием азота аддукта, что увеличивает лабильность концевой связи C–ON; по другому мнению [261], уксусный ангидрид образует комплекс с ТЕМПО и тем самым снижает скорость обрыва.

Иной способ повышения скорости полимеризации – введение высокотемпературного инициатора, который при 120–130°C медленно распадается, поставляя дополнительные активные радикалы в систему. Добавление до 20% (по отношению к алкоксиаминовому инициатору) пероксида кумила не оказывает какого-либо заметного влияния на изменение псевдоживого механизма полимеризации [124, 130]. ММ также линейно растет с конверсией, а полидисперсность ПС остается низкой ($M_w/M_n = 1.2–1.4$). Скорость полимеризации при этом может возрастать в 2 раза. Введение 40% пероксида кумила приводит к отклонению от линейного роста ММ и к увеличению коэффициента полидисперсности до 1.5. Повышение скорости полимеризации стирола при сохранении псевдоживого механизма наблюдается и при добавлении небольших количеств *трет*-бутилгидропероксида [80, 85] или азоинициатора [69].

Необходимо еще раз подчеркнуть, что за любое вмешательство в процесс реинициирования-роста-обратимого обрыва неизбежно приходится платить отклонением от оптимального режима и, следовательно, уширением ММР. Поэтому возможности описанных подходов к увеличению скорости полимеризации достаточно ограничены.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДРУГИХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛОВ

Полимеризация стирола с участием таких нитроксидов, как ТЕМПО или ДТБН, при 120–130°C происходит по псевдоживому механизму, близкому к идеальному: практически все макромолекулы сохраняют способность к ступенчатому росту в течение всей полимеризации. Аналогичное поведение при полимеризации в присутствии нитроксидов характерно и для многочисленных производных стирола, содержащих галогеновые, алкильные, эфирные и другие заместители в бензольном кольце (табл. 2).

Природа заместителя в бензольном кольце может существенно влиять на скорость полимеризации. Такие заместители, как Cl, ClCH₂, CF₃, увеличивают скорость процесса на порядок [137, 138]. Напротив, скорость полимеризации метилстиролов много ниже, чем у незамещенного стирола [131]. Некоторые заместители (хлорметильный, эфирный, глюконамидный) приводят к нарушению стационарности полимеризации [135, 138–140].

Из других мономеров, которые могут полимеризоваться по псевдоживому механизму в тех же условиях, что и стирол, известен только 4-винилпиридин [115, 142, 143]. Температура полимеризации в данном случае выше 135°C.

Сведения о полимеризации (мет)акрилатов, диенов, винилацетата и других мономеров в присутствии нитроксидов весьма противоречивы. Большинство исследователей считают, что в условиях, при которых стирол полимеризуется по псевдоживому механизму, эти мономеры либо вообще не полимеризуются [115], либо их полимеризация идет крайне медленно (со скоростью роста порядка одного звена в час) и прекращается на стадии образования олигомеров [144, 145]. О причинах такого поведения мономеров к настоящему времени нет единого мнения.

Одни авторы считают, что акриловые и метакриловые мономеры не способны полимеризоваться в присутствии свободных нитроксидов из-за необратимой реакции диспропорционирования между радикалом роста и нитроксидом, скорость которой, по их мнению, существенно выше, чем

при полимеризации стирола [146–149]. Согласно другой точке зрения [144, 150, 151], которая представляется более убедительной, причина неспособности к псевдоживой полимеризации этих мономеров заключается в низком значении константы равновесия $K = [P^*][T^*]/[PT]$ диссоциации аддукта полимер-нитроксил, следствием чего является очень низкая стационарная концентрация активных радикалов, не способная обеспечить приемлемую скорость процесса.

То, что концевые группы в аддуктах полиакриловых радикалов с нитроксидными в принципе способны к диссоциации на радикалы, было экспериментально подтверждено в ряде работ на примере инициирования псевдоживой полимеризации стирола, во-первых, низкомолекулярными алкоксиминами, в которых смоделированы концевые нитроксильные группы в ПММА, полиметилакрилате и ПАН [57, 152, 153], во-вторых, высокомолекулярными аддуктами ТЕМПО с полиакрилатными радикалами [144]. Оценка константы диссоциации K для акрилатного аддукта ТЕМПО, полученная недавно в результате кинетического анализа сополимеризации стирола с метилакрилатом [154] показала, что эта величина в ~30 раз меньше соответствующей величины для стирольных аддуктов. Таким образом, акриловые аддукты с ТЕМПО не являются “мертвыми”, однако, их способность к реинициированию существенно ниже, чем у стирольных аддуктов.

Чтобы увеличить скорость полимеризации в этом случае, применимы те же принципиальные подходы, которые используются и для стирола: повышение температуры, введение добавок, необратимо связывающих свободный нитроксил, и синтез новых нитроксидов, связь которых с макро-радикалом была бы существенно лабильнее, чем связь полимер-ТЕМПО.

Повышение температуры, хотя и дает возможность осуществить псевдоживую полимеризацию бутилакрилата в присутствии ТЕМПО и оксо-ТЕМПО, нельзя назвать эффективным подходом к реализации псевдоживого механизма, так как даже при 145–155°C полимеризация не доходит до высоких конверсий [150, 155, 156]. Более успешным оказался подход, заключающийся в осуществлении псевдоживой полимеризации акриловых мономеров при введении добавок, снижающих концентрацию свободного нитроксила. В качестве таких добавок, как и в случае стирола, используют

Таблица 2. Основные показатели псевдоживой полимеризации различных мономеров в присутствии нитроксидов

Мономер	Нитроксил	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	M_n эксп(M_n теор) × 10 ⁻³	M_w/M_n *	Литература
2-Метилстирол	4-МеО-ТЕМПО	125	106	100	6.6(5.9)	1.18–1.36	[131]
3-Метилстирол			322	94	6.6(5.6)	1.27–1.32	
4-Метилстирол			171	98	5.4(5.8)	1.00–1.24	
4- <i>трет</i> -Бутилстирол	ДТБН	90		30	100	1.2–1.3	[132]
2-Хлорстирол	4-МеО-ТЕМПО	125	18	86	5.0(6.0)	1.00–1.34	[133]
3-Хлорстирол			12	85	6.7(5.9)	1.02–1.25	
4-Хлорстирол			24	94	7.7(6.6)	1.17–1.21	
4-Бромстирол	4-МеО-ТЕМПО	125	48	95	4.5(7.6)	1.01–1.21	[134]
4-Метоксистиро́л	ТЕМПО	125		63	64	1.5–1.2	[135]
4-Ацетоксистиро́л	ТЕМПО	138			32.3(29.9)	1.29	[136]
Хлорметилстиро́л	ТЕМПО	130	5.5	55	26	1.18–1.46	[137]
	ДТБН	135	5	88	20.2	1.34	[138]
4-Глюконамидостиро́л	ТЕМПО	90	5	11	3.2(3.2)	1.19–1.12	[139, 140]
4-Сульфонатостиро́л	4-ОН-ТЕМПО	119	5	96	23	1.35	[141]
4-Винилпиридин	ТЕМПО	138	9	56	40	1.02–1.38	[143]
Изопрен	ТЕМПО**	145	7	50	10	1.53–1.36	[150]
Бутилакрилат	ТЕМПО**	135	8.5	70	63	1.4–1.7	[150]
	4-оксо-ТЕМПО	155	9		10.5	1.3–1.5	[156]
	ТБФПН***	123	16	95	26.5	1.44	[58]
<i>трет</i> -Бутилакрилат	ДТБН	120	6	30	5.9	1.32–1.42	[158]
Акрилонитрил	ТБФПН	120			55	1.13	[58]
Диметилакриламид	ТБФПН	120			48	1.21	[58]
ММА	ТЕМПО	125	70	17	22.1	1.8–2.1	[157]
	ИИ****	90		38	35.7(36.8)	1.6–1.7	[146]
2-Метилен-1,3-диоксепан	ТЕМПО	125	96	41	7.4	1.2	[161, 162]

* При указании интервала имеется ввиду изменение полидисперсности от низких конверсий до предельной.

** В присутствии гидроксиацетона.

*** *N-трет*-бутил-*N*-1-фенил-2-метилпропилнитроксил.

**** Имидазолидиноновые нитроксилы.

восстановители, органические кислоты и их производные и высокотемпературные инициаторы [150, 155, 157, 158]. Выход полимера в указанных системах достигает 70%, однако, как уже отмеча-

лось, реакция в присутствии добавок протекает заведомо в нестационарном режиме. Это приводит к тому, что полидисперсность продуктов относительно высокая (табл. 3).

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, полученных в условиях псевдоживой сополимеризации при глубоких конверсиях

Нитроксил	Мономерная пара	$[M_1] : [M_2]$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Литература
Идеальная псевдоживая сополимеризация					
ТЕМПО	Стирол-хлорметилстирол	1 : 1	20.5	1.36	[138]
		9 : 1	24.4	1.17	
4-МеО-ТЕМПО	Стирол-4-бромстирол	1 : 1	7.4	1.18	[134]
ТБФПН	Стирол-акрилонитрил	9 : 1	21.5	1.09	[58]
		3 : 7	19.0	1.06	
	Стирол-N, N-диметилакриламид	7 : 3	20	1.1	
		3 : 7	19.5	1.14	
	Бутилакрилат-акрилонитрил	9 : 1	17	1.18	
1 : 9		17	1.15		
Имидазолидиноновые нитроксилы	Стирол-акрилонитрил	3 : 1	23	1.16	[146]
"Затухающая азеотропная" псевдоживая сополимеризация					
ТЕМПО	Стирол-метилакрилат	4 : 1	71	1.46	[170]
		3 : 1	55	1.5	[168]
	Стирол-бутилакрилат	4 : 1	9.0	1.22	[166]
		1 : 1	6.6	1.49	[166]
	Стирол-ММА	1 : 1	32	1.3	[171]
	Стирол-акрилонитрил	3 : 2	70	1.58	[165]
"Затухающая градиентная" псевдоживая сополимеризация					
ТЕМПО	Стирол-винилацетат	1 : 4	26	1.7	[165]
	Стирол-N-винилпирролидон	1 : 1	70	1.5	[165]

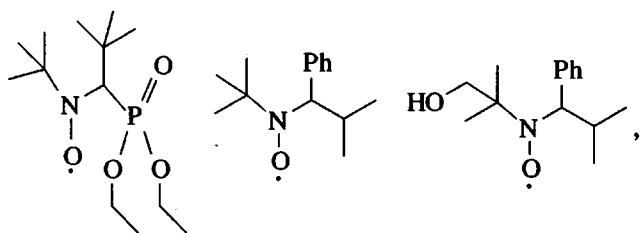
Проведенные эксперименты убедительно подтверждают, что причина низкой скорости полимеризации акриловых мономеров в присутствии ТЕМПО или ДТБН заключается не в накоплении "мертвого" полимера за счет необратимого диспропорционирования активных радикалов с нитроксидом (выражение (25)) (хотя полностью исключить влияние этого процесса нельзя), а в низком значении константы равновесия диссоциации образующегося полимерного аддукта.

Нарушение псевдоживого механизма полимеризации за счет необратимой гибели цепей по реакции диспропорционирования было надежно ус-

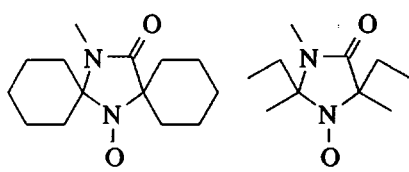
тановлено лишь при полимеризации *трет*-бутил-акрилата при 120°C под действием аддукта ДТБН [148]. Значение константы диспропорционирования в этом случае в 4 раза выше, чем при полимеризации стирола.

Наиболее перспективным подходом к осуществлению псевдоживой полимеризации различных мономеров является конструирование таких нитроксидов, которые в силу химической природы или стерических факторов образовывали бы более лабильную связь с макрорадикалом. Этот способ был предложен австралийскими учеными [146,147] и развит Hawker [58]. Эффективное ре-

иницирование полимеризации акрилатов, N,N-диметилакриламида и акрилонитрила оказалось успешным при использовании ТБФПН и N-2-гидрокси-1,1-диметилэтил-N-1-фенил-2-метилпропилнитроксила [58, 262]

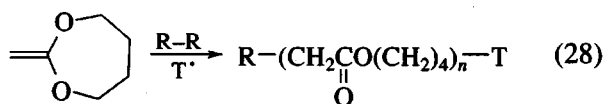


а метакрилатов – при использовании ИН с объемными заместителями [146, 147]



Для осуществления полимеризации винилацетата в условиях обратимого ингибирования нитроксилами Matyjaszewski была предложена система Al(*i*-Bu)₃-бипиридил-ТЕМПО [159]. Однако радикальный механизм этой реакции вызывает сомнение [160].

Единственным и непонятным исключением из общего правила несклонности большинства мономеров к полимеризации в условиях обратимого ингибирования является близкая к идеальной псевдоживая полимеризация метилендиоксепанов с раскрытием цикла [161, 162], происходящая под действием системы ди-*трет*-бутилпероксид-ТЕМПО в соотношении 1:(1.4–1.6) при 125°C

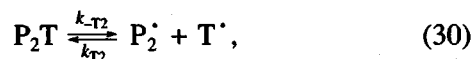


ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НИТРОКСИЛАМИ

Принципиальная концепция псевдоживой сополимеризации с участием нитроксилов сформулирована в работах [163–165].

В отличие от псевдоживой гомополимеризации механизм и кинетика сополимеризации двух мономеров в рамках модели концевого звена

Майо–Льюиса определяется двумя равновесиями обратимого ингибирования⁵



где P₁T и P₂T – аддукты нитроксила с макрорадикалом, имеющим на конце звено первого M₁ и второго M₂ мономеров соответственно. В общем случае, когда активность аддуктов в отношении к диссоциации на радикалы не совпадает, процесс сополимеризации характеризуется эффективной константой равновесия K_{эф}

$$K_{\text{эф}} = \frac{([\text{P}_1^\cdot] + [\text{P}_2^\cdot])[\text{T}^\cdot]}{([\text{P}_1\text{T}] + [\text{P}_2\text{T}])}, \quad (31)$$

являющейся комбинацией истинных констант равновесия

$$K_{\text{эф}} = K_1(\text{P}_1\text{T}) + K_2(\text{P}_2\text{T}), \quad (32)$$

где K₁ = $\frac{[\text{P}_1^\cdot][\text{T}^\cdot]}{[\text{P}_1\text{T}]}$, K₂ = $\frac{[\text{P}_2^\cdot][\text{T}^\cdot]}{[\text{P}_2\text{T}]}$, (P₁T) и (P₂T) – до-

ли соответствующих концевых звеньев в сополимере. В зависимости от соотношения величин K₁ и K₂ и от изменения доли аддуктов P₁T и P₂T по ходу процесса псевдоживая сополимеризация с участием нитроксилов может протекать в различных режимах (табл. 3).

Идеальная псевдоживая сополимеризация

Этот режим отвечает условию, когда оба аддукта P₁T и P₂T легко диссоциируют на радикалы, т.е. когда обе константы равновесия достаточно велики и близки друг к другу, т.е. K₁ ≈ K₂ ≥ 10⁻¹¹ моль/л. С точки зрения особенностей псевдоживого механизма такая сополимеризация ничем не отличается от описанной выше псевдоживой гомополимеризации стирола, ингибированной ТЕМПО. Данная ситуация реализуется при сополимеризации стирола и его аналогов в присутствии ТЕМПО [134, 138, 166, 167]; об этом, в частности, свидетельствует узкое ММР сополимеров, полученных на глубоких конверсиях (табл. 3).

⁵ Применение модели концевого звена, не претендуя на детальное количественное описание процесса, позволяет выявить основные особенности псевдоживой сополимеризации. Правомочность такого выбора обоснована тем, что состав сополимера, полученного в псевдоживой сополимеризации, хорошо описывается в рамках данной модели. В соответствии с другими моделями равновесий обратимого обрыва может быть больше, однако, качественные выводы от этого не изменятся.

Другие мономеры могут вступать в идеальную псевдоживую сополимеризацию только в присутствии специфических нитроксидов, которые позволяют проводить псевдоживую гомополимеризацию этих мономеров. Так, механизм идеальной псевдоживой сополимеризации (с линейным ростом ММ и низкой полидисперсностью) реализуется при сополимеризации стирола с бутилакрилатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и N,N-диметилакриламидом под действием аддуктов 1-метилбензильного радикала с ТБФПН и N-(2-гидрокси-1,1-диметил)этил-N-1-фенил-2-метилпропилнитроксидом при 120°C [58]. При использовании указанных аддуктов с добавкой 5 мол.% свободного нитроксила удалось осуществить псевдоживую сополимеризацию и в мономерных парах, не содержащих стирола, ММА-*трет*-бутилакрилат и бутилакрилат-акрилонитрил.

Строение макромолекул сополимера при идеальной псевдоживой сополимеризации определяется обычными законами радикальной сополимеризации: не существует принципиальных препятствий для контролируемого синтеза с помощью идеальной псевдоживой сополимеризации статистических, градиентных, чередующихся сополимеров [263]. Естественно, что в идеальной сополимеризации все цепи растут одновременно и единообразно, поэтому сополимер должен характеризоваться не только узким ММР, но и высокой композиционной однородностью.

“Затухающая” псевдоживая сополимеризация

В большинстве случаев в радикальной сополимеризации с участием нитроксидов реализуется ситуация, в которой $K_1 \gg K_2 \approx 0$ [118, 144, 146, 165–177]. В этих условиях по ходу сополимеризации неизбежно накапливаются неактивные аддукты P_2T , практически не способные к реиницированию. Степень проявления псевдоживого механизма в таких процессах будет определяться скоростью накопления неактивных аддуктов, которая в свою очередь зависит от относительной активности сомономеров.

“Азеотропный” режим. Псевдоживая сополимеризация до глубоких конверсий возможна и в том случае, когда $K_1 \gg K_2 \approx 0$. Для этого необходимо подобрать мономерную пару так, чтобы на конце растущих цепей в основном находился радикал $P_1\cdot$. Это возможно в том случае, если радикал $P_1\cdot$ существенно менее активен, чем $P_2\cdot$ (соответственно мономер M_1 более активен в ради-

кальной полимеризации, чем M_2). Тогда время жизни радикала $P_1\cdot$, а следовательно, и стационарная концентрация $[P_1\cdot]$ (при соизмеримых значениях k_T) будет много больше, чем время жизни и стационарная концентрация $P_2\cdot$. В этом случае вероятность образования активных аддуктов P_1T будет велика, и сополимеризация будет происходить по псевдоживому механизму с высоким значением константы диссоциации, близким к K_1 для первого мономера. Впервые эта идея была высказана в работах [163, 174], хотя отдельные экспериментальные факты, подтверждающие ее, были известны и раньше [166, 178].

В рамках модели с учетом лишь конечного звена относительная вероятность образования концевых радикалов $P_1\cdot$ и $P_2\cdot$ определяется как

$$\frac{[P_1\cdot]}{[P_2\cdot]} = \frac{k_{21}[M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (33)$$

Чтобы концентрация активных аддуктов в системе была постоянно больше концентрации неактивных, необходимо выполнение неравенства $k_{21}[M_1] \gg k_{12}[M_2]$ или, что то же самое, $r_1k_{22}[M_1] \gg r_2k_{11}[M_2]$. Таким образом, основные условия осуществления “азеотропной” псевдоживой сополимеризации можно сформулировать следующим образом: гомополимеризация одного из мономеров должна происходить по псевдоживому механизму ($K_1 \geq 10^{-11}$ моль/л); активность этого мономера в радикальной сополимеризации должна быть существенно выше, чем второго ($r_1k_{22} \gg r_2k_{11}$); соотношение концентраций мономеров M_1 и M_2 не должно сильно меняться по ходу реакции. Последнее требование, как известно, выполняется при проведении сополимеризации при соотношении мономеров, близком к азеотропному, поэтому мы и называем этот режим “азеотропным”.

Вообще говоря, указанным критериям удовлетворяют различные мономерные пары с участием стирола, так как стирол в силу своей химической природы, во-первых, один из самых активных мономеров в радикальной сополимеризации, а во-вторых, его полимеризация в присутствии практически всех нитроксидов протекает по псевдоживому механизму, близкому к идеальному. Поэтому, несмотря на то, что многие мономеры сами по себе не склонны к псевдоживой полимеризации с участием нитроксидов, их сополимеризация со стиролом должна происходить по псевдоживому механизму до достаточно высоких конверсий. Экспериментальные результаты, подтверждаю-

щие высказанные соображения, были получены на примере сополимеризации стирола с акрилатами [144, 166, 168–170], метакрилатами [165, 166, 171, 172] и акрилонитрилом [165, 178] под действием ТЕМПО.

Кинетические закономерности “азеотропной” сополимеризации стирола с метилакрилатом, бутилакрилатом, акрилонитрилом и ММА⁶, инициированной пероксидом бензоила в присутствии ТЕМПО [165, 169, 170], во многом совпадают с закономерностями гомополимеризации стирола в тех же условиях. В стационарной области скорость “азеотропной” сополимеризации близка к скорости гомополимеризации стирола; значение $K_{эф}$ несильно отличается от K_1 (табл. 4). Энергии активации диссоциации концевой нитроксильной связи в сополимере стирол–бутилакрилат и гомо-ПС близки [175]. Темп роста M_n образующегося сополимера с точностью до ошибки измерения совпадает с темпом роста молекулярной массы ПС в тех же условиях (рис. 2). Все это свидетельствует о том, что реакцией, определяющей псевдоживой механизм в азеотропном режиме, становится обратимое взаимодействие нитроксильного радикала со стирольным концом макрорадикала.

Основное отличие псевдоживой азеотропной сополимеризации в указанных системах от гомополимеризации стирола состоит в том, что ее приведенная скорость в стационарной области слегка уменьшается, тогда как в гомополимеризации стирола она остается неизменной. Причиной снижения скорости азеотропной сополимеризации является постепенное накопление неактивных аддуктов P_2T по ходу процесса. Доля аддуктов P_2T в сополимере стирола с метилакрилатом при конверсии 60%, оцененная в работе [154], составляет 18%. Это приводит к тому, что по ходу реакции уменьшается значение эффективной константы диссоциации $K_{эф}$, и, как следствие, падает концентрация активных радикалов роста [169, 170].

Скорость азеотропной сополимеризации в присутствии ТЕМПО можно увеличить теми же приемами [171], что и скорость гомополимеризации стирола (см. выше).

Накопление неактивных аддуктов в “азеотропной” сополимеризации стирола с акрилатами проявляется также в том, что полидисперсность сополимеров в области конверсий выше 60% возрастает до 1.5–1.7 (табл. 3). В области средних

⁶ Простой расчет показывает, что “затухание” сополимеризации в случае ММА должно быть намного раньше, чем это наблюдается в эксперименте. Причина повышенной “живучести” сополимеризации стирола с ММА до конца не ясна и обсуждается в работе [165].

Таблица 4. Значение эффективной константы диссоциации в сополимеризации с участием ТЕМПО при 120°C (ТЕМПО : пероксид бензоила = 1.2 : 1)

Система	[Г] ₀ , ммоль/л	Продолжительность реакции, мин	$K_{эф} \times 10^{11}$, моль/л
Стирол : метилакрилат = 4 : 1 [171]	36	192	2.3
	36	312	1.9
	36	402	1.9
	36	522	1.7
	6.0	120	2.2
	6.0	180	1.5
	6.0	300	1.3
	6.0	420	0.9
	0.6	60	1.7
	0.6	120	1.2
Стирол : бутилакрилат = 3 : 1 [169]	0.6	180	1.6
	6.0	125	3.4
	6.0	245	2.7
	6.0	365	2.5
	6.0	425	2.1
	6.0*	120	3.7
	6.0*	240	3.0
	6.0*	360	2.4
	6.0*	480	2.7

* С предварительным прогреванием при 95°C.

конверсий “азеотропная” сополимеризация с участием нитроксидов, в частности ТЕМПО, позволяет осуществить контролируемый синтез сополимеров с линейным конверсионным ростом M_n и узким ММР ($M_w/M_n = 1.2–1.3$) сополимеров стирола с метилакрилатом, бутилакрилатом и акрилонитрилом [166, 169, 170, 178]. Образующиеся при этом сополимеры, характеризуются статистическим распределением звеньев, их состав, естественно, соответствует составу мономерной смеси.

“Градиентный” режим. Сополимеризация в этом режиме происходит тогда, когда, как и в предыдущем случае один из мономеров полимеризуется по псевдоживому механизму с высокой константой равновесия ($K_1 > 10^{-11}$ моль/л); активность этого мономера в радикальной сополимеризации много выше, чем второго; в отличие от процесса в “азеотропном” режиме, природа и(или) исходное

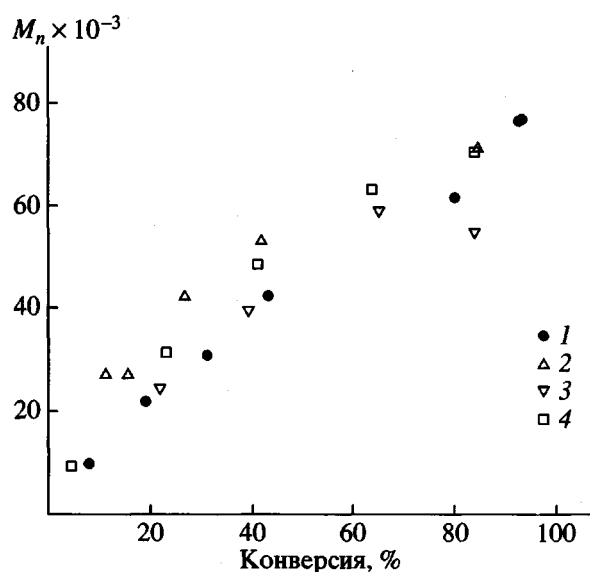


Рис. 2. Зависимость M_n сополимеров, полученных при затухающей "азеотропной" сополимеризации стирола с метилакрилатом (2), бутилакрилатом (3) и акрилонитрилом (4), от конверсии в сопоставлении с M_n полистирола (1). [Пероксид бензоила] = 5, [ТЕМПО] = 6 ммоль/л. $T = 120^\circ\text{C}$ [165].

соотношение сомономеров таковы, что в ходе сополимеризации доля активного мономера постоянно снижается (в частности, до полного исчерпания).

Этот режим совпадает с "азеотропным" в том, что "движущей силой" псевдоживого механизма в нем является обратимое ингибирование макрорадикалов активного мономера, но отличается от него тем, что количество лабильных аддуктов P_1T постоянно сокращается по ходу сополимеризации в соответствии с уменьшением концентрации активного мономера. В этих условиях сополимеризация начинается как псевдоживая, однако по мере расхода активного мономера ее скорость снижается, и в случае, когда аддукты P_2T практически не способны к диссоциации ($K_2 < < 10^{-13}$ моль/л), она может вообще прекратиться (по механизму "dead-end"), как только в системе исчезают полностью реакционноспособные аддукты P_1T . По мере удлинения цепи макромолекул их состав постоянно меняется в связи с изменением состава мономерной смеси. В конце процесса образуется сополимер, макромолекулы которого имеют состав, изменяющийся вдоль цепи от одного конца к другому. Поэтому мы называем этот режим "градиентным".

Яркими примерами "градиентной" затухающей сополимеризации служат сополимеризация стирола с винилацетатом и N-винилпирролидо-

ном (ВП) под действием ТЕМПО [173, 176]. В этих мономерных парах стирол на три порядка более активен в сополимеризации, чем второй сомономер. Поэтому в начале реакции происходит практически гомополимеризация стирола, а винилацетат или ВП исполняют роль "растворителя". На начальном этапе продукт реакции представляет собой сополимер, в котором содержание второго сомономера не превышает 10–14% (даже если в мономерной смеси его было 80%). К концу процесса сополимеры могут содержать до 50% винилацетата или ВП.

Псевдоживую сополимеризацию в "градиентном" режиме можно осуществить также и в тех системах, в которых протекает "азеотропная" сополимеризация, но при условии, когда концентрация активного мономера значительно ниже азеотропной. Так, в работах [176, 177] сообщалось о получении градиентных сополимеров стирола с алкилакрилатами путем псевдоживой сополимеризации под действием ТЕМПО или пероксида.

Механизм и кинетика этих реакций только начинают изучаться. На примере сополимеризации стирола с метилакрилатом (3 : 7) установлено, что реакция в "градиентном" режиме также происходит на фоне стационарной концентрации нитроксила. Однако, если в начале реакции константа равновесия диссоциации $K_{эф}$ близка к значению K_1 , характерному для гомополимеризации стирола, то по ходу сополимеризации она снижается в несколько раз [154, 176].

Несмотря на то, что сополимеризация в "градиентном" режиме, как правило, не доходит до полных конверсий обоих мономеров, она позволяет получать сополимеры стирола с винилацетатом, ВП и акрилатами с относительно узким ММР (табл. 3) со специфическими физико-химическими свойствами [176].

В предельном случае, когда вероятность образования неактивных аддуктов P_2T с самого начала сополимеризации выше, чем аддуктов P_1T , должно произойти быстрое исчерпание нитроксила за счет необратимого взаимодействия с радикалами $P_2\cdot$, а затем сополимеризация будет происходить по обычному радикальному механизму в отсутствие нитроксила за счет спонтанного инициирования или остатков инициатора, если он был взят в избытке. Такой режим может реализоваться при сополимеризации стирола с метакрилонитрилом или винилкетонами в присутствии ТЕМПО в избытке второго мономера. Однако экспериментальных результатов, подтверждающих этот механизм, еще не получено.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ОБРАТИМОГО И ВТОРИЧНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ

Поиск новых реагентов, обратимо взаимодействующих с макрорадикалами, обусловлен тем, что применение нитроксидов для контроля ММ и ММР полимеров оказывается, за исключением стирола и его аналогов, малоэффективным или вообще невозможным.

К настоящему времени описан целый ряд систем, в которых полимеризация протекает по механизму обратимого ингибирования с различной степенью контроля ММ и ММР образующихся полимеров. По типу химической реакции процессы обратимого ингибирования можно разделить на три основные группы: обратимое ингибирование полимеризации стабильными радикалами; обратимое взаимодействие с комплексами Со(II) и реакции с ингибиторами нерадикальной природы, приводящие к образованию стабильных радикалов, обратимо ингибирующих радикальную полимеризацию в процессах вторичного ингибирования.

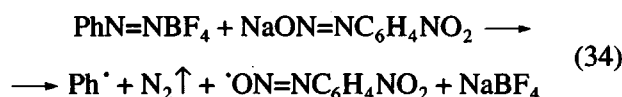
Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимым ингибированием различными стабильными радикалами

В качестве стабильных радикалов для осуществления псевдоживого процесса предлагаются гетероциклические азотные [179–181], азооксильные [182] и бороксильные радикалы [183]. По своему механизму этот процесс аналогичен описанной выше псевдоживой полимеризации в присутствии нитроксидов.

Попытки применения азотных гетероциклических радикалов для проведения псевдоживой

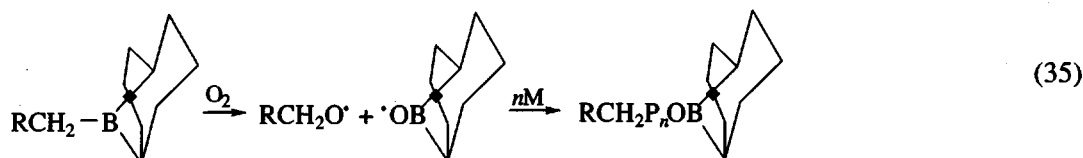
полимеризации в присутствии стабильных радикалов 1,3,5-трифенилвердазила [179] и тетрафенилтриазилинильного радикала (ТФТ) [151, 180, 181] оказались малоуспешными. Псевдоживая полимеризация стирола и ММА в присутствии вердазила и стирола в присутствии ТФТ протекает чрезвычайно медленно. Полидисперсность ПС и ПММА ($M_w/M_n = 1.7-1.8$), полученных в присутствии этих радикалов заметно выше, чем при полимеризации с участием нитроксидов.

Для проведения обратимого ингибирования в эмульсионной полимеризации ММА и бутилакрилата при комнатной температуре Druiner предложил использовать стабильные арилазооксильные радикалы (ААО) [182]. ААО образуются при редокс-иницировании, например по реакции



О псевдоживом механизме процесса свидетельствуют линейный конверсионный рост ММ с 1×10^4 до 3×10^4 и образование блок-сополимеров при последовательной полимеризации акрилата и метакрилата. Аналогично ведут себя гипонитритные анион-радикалы $\cdot\text{ON=NO}^-$ [182] и цианоксильные радикалы NCO^\cdot [264]. Существенный недостаток этого процесса – широкое ММР продуктов ($M_w/M_n = 3-4$).

Интересный способ обратимого ингибирования полимеризации метакрилатов с помощью стабильных бороксильных радикалов описан в работе [183]. Эти радикалы образуются из 1-октил-9-борабициклонона под действием кислорода воздуха



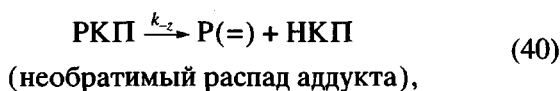
Данный процесс интересен тем, что его можно проводить на воздухе при комнатной температуре. По ходу полимеризации ММ полимера линейно увеличивается от 3×10^4 до 10×10^4 , однако ММР полимера, как и в предыдущем случае, широкое ($M_w/M_n = 2.2-2.6$).

Из описанных примеров следует, что, хотя различные стабильные радикалы и позволяют снизить температуру реакции и расширить круг мономеров, полимеризующихся по псевдоживому механизму, с точки зрения контроля ММ и полидисперсности продуктов они заметно уступают нитроксильным радикалам.

*Обратимое взаимодействие
с комплексами кобальта*

Именно на примере этих процессов (точнее – полимеризации бутилакрилата под действием тетраметилового эфира гематопорфирина-IX кобальта) Смирновым и Ениколоповым в 1983 г. были открыты реакции обратимого ингибирования в радикальной полимеризации [47, 48].

При полимеризации бутилакрилата, инициированной ДАК (60°C) в присутствии 4–40 мол. % кобальт-порфирина (КП), как и в случае сильных ингибиторов, в начальный период реакции наблюдается четко выраженный индукционный период. Но в отличие от полимеризации в присутствии сильных ингибиторов, например нитроксидов, полного ингибирования в этот период не происходит: полимеризация протекает со скоростью, на 2–3 порядка меньшей скорости неингибированного процесса. По окончании индукционного периода полимеризация не достигает скорости неингибированного процесса, а протекает со скоростью обратно пропорциональной концентрации КП. После прекращения инициирования полимеризация продолжается в режиме постэффекта в течение нескольких часов. На основании полученных результатов авторы предположили, что КП в полимеризации бутилакрилата выполняет роль обратимого ингибитора, а весь процесс включает следующие основные стадии:



где $P(=)$ – макромолекула с концевой двойной связью.

Кинетический анализ полимеризации позволил авторам установить основные количественные параметры этого процесса. Величина константы равновесия обратимого ингибирования, определяемая как $K = k_x/(k_{-x} + k_{-z})$, составляет 0.9×10^9 л/моль, а константа акцептирования k_x и сумма констант обратимого и необратимого распада $k_{-x} + k_{-z}$ примерно равны 10^7 л/моль с и 10^{-2} с⁻¹ соответственно.

Исследование полимеризации акрилатов в присутствии КП в условиях постэффекта было проведено в работах [184, 185], в которых иници-

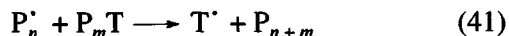
рование осуществляли быстрораспадающимся азо-инициатором V-70 (инициатор : КП = 0.75:1). Выяснилось, что реакция в присутствии тетраметилпорфиринового комплекса кобальта протекает в стационарном режиме. Приведенная скорость полимеризации при 50°C составляет 4×10^{-6} с⁻¹ (т.е. примерно на порядок ниже скорости псевдоживой полимеризации с участием нитроксидов при 120°C). Константа равновесия K диссоциации аддукта КП-полиметилакрилат при 50°C равна 4×10^{-10} моль/л. Молекулярная масса полиметил- и полибутилакрилата линейно растет с конверсией и совпадает с рассчитанной по закону “живых” цепей (уравнение (23)). ММР полимеров на начальных конверсиях довольно узкое ($M_w/M_n = 1.13\text{--}1.15$) и возрастает до 1.23 при переходе к предельным конверсиям. Эти результаты убедительно свидетельствуют о псевдоживом механизме процесса. С увеличением температуры начинает наблюдаться отклонение от псевдоживого механизма в результате возрастания вклада реакции необратимого распада аддукта (уравнение (40)). Еще более лабильным является октабромированный КП ($K = 1.3 \times 10^{-8}$ моль/л при 50°C) [184]. Столь высокая лабильность бромированного комплекса позволяет осуществлять псевдоживую полимеризацию акрилатов даже при комнатной температуре и получать полибутилакрилат на глубоких конверсиях с коэффициентом полидисперсности 1.11.

Таким образом, КП-комплексы являются эффективными агентами обратимого ингибирования в радикальной полимеризации акрилатов, которая в их присутствии может протекать в режиме псевдоживого незатухающего постэффекта. Существенным недостатком этого метода является его низкая селективность: ММА и стирол полимеризуются в присутствии КП по “неживому” механизму [186, 187]. Из других мономеров о которых сообщалось, что они способны полимеризоваться по псевдоживому механизму (без уточнения деталей) в присутствии комплексов кобальта известны только акрилонитрил и винилацетат [188].

*Радикальная полимеризация
в условиях вторичного ингибирования*

Явление вторичного ингибирования описано в 1955 г. [189]; сам же термин “вторичное ингибирование” появился существенно позднее [190]. Суть явления состоит в том, что продукты, возникающие в результате реакции ингибирования, в свою очередь являются слабыми или сильными ингибиторами дальнейшего процесса полимеризации [103, 104, 191, 192].

Механизм вторичного ингибирования нельзя считать установленным. Для случая полимеризации тетрафторпропилметакрилата [191] в присутствии ТЕМПО кинетически показана возможность каталитического вторичного ингибирования за счет реакции передачи цепи с разрывом



Для других мономеров наличие каталитического процесса надежно установить не удалось. Следует заметить, что эта реакция могла бы иметь место и при полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксилами, однако Fukuda [85] показал отсутствие заметного вклада взаимодействия радикалов роста с аддуктами при псевдоживой полимеризации. Не исключено, что из-за диффузионных ограничений она протекает с заметной скоростью только в том случае, когда один из ее компонентов – низкомолекулярный. Это возможно при постоянном иницировании, но маловероятно в условиях псевдоживого роста цепи.

Явление вторичного ингибирования может происходить в тех же системах инициатор–мономер–нитроксил, в которых протекают или могут протекать процессы псевдоживой полимеризации [104, 190]. Многие его внешние проявления очень похожи на те, которые наблюдаются при псевдоживой полимеризации в условиях обратимого ингибирования: низкая по сравнению с неингибированной полимеризацией скорость процесса; наличие индукционного периода, в течение которого протекает процесс первичного ингибирования [104, 189, 190]; полное вырождение или многократное уменьшение гель-эффекта при введении всего нескольких процентов ингибитора по отношению к инициатору [103, 104]; возможность монотонного увеличения ММ полимера вследствие неполного устранения гель-эффекта и расхода вторичного ингибитора по ходу процесса.

Несмотря на внешнее сходство этих процессов, по сути своей они совершенно различны.

1. Полимеризация в условиях вторичного ингибирования происходит за счет распада обычного вещественного инициатора и поэтому идет при обычных для радикальной полимеризации температурах (50–70°C). Псевдоживая полимеризация в тех же системах происходит за счет распада аддуктов радикалов роста с нитроксилом, что в типичных случаях возможно только при температурах выше 120°C.

2. При псевдоживой полимеризации при 120°C инициатор распадается в первые же минуты процесса, и в дальнейшем происходит псевдоживой рост только тех цепей, которые за это время образовались. При полимеризации в условиях вторичного ингибирования образование новых це-

пей, как в обычной радикальной полимеризации, происходит на протяжении всего процесса. Поэтому число макромолекул, доживших до конца процесса, в случае вторичного ингибирования определяется числом распавшихся молекул инициатора, а при псевдоживой полимеризации – числом радикалов нитроксила.

3. Полимеризация при вторичном ингибировании может идти, естественно, только при избытке инициатора ($[I] > 2f[T']$), тогда как для псевдоживой полимеризации в условиях обратимого ингибирования соотношение $[I] : [T']$ (во всяком случае в определенных пределах) не является критичным.

4. Процессы вторичного ингибирования при температуре проведения полимеризации необратимы. При псевдоживой полимеризации процесс ингибирования обратим.

5. ММР макромолекул, полученных при вторичном ингибировании, может быть не очень широким ($M_w/M_n \approx 2$), поскольку в этом случае гель-эффект заметно уменьшен, но оно не может быть узким, так как не выполняется основное свойство живых процессов – одновременный рост всех макромолекул.

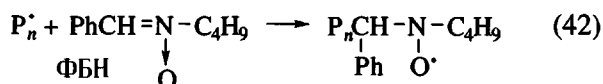
6. Полимер, полученный путем псевдоживой полимеризации, будучи выделенным из реакционной смеси, может в тех же условиях продолжить полимеризацию новых порций того же или иного мономера. Для полимеров, образовавшихся в режиме вторичного ингибирования, это невозможно.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что если полимеризация протекает в условиях заметного избытка инициатора по отношению к нитроксилу и при относительно низких температурах, даже при наличии некоторых черт псевдоживой полимеризации (рост ММ с конверсией, отсутствие гель-эффекта) такой процесс может оказаться полимеризацией по механизму вторичного ингибирования. Нельзя исключить, что некоторые реакции низкотемпературной полимеризации, имеющие черты псевдоживых процессов, описанные в литературе [193, 194] (а также ниже), в той или иной степени являются процессами вторичного необратимого ингибирования.

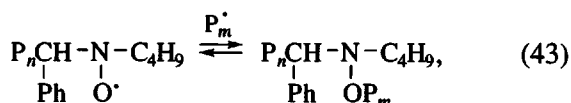
Тем не менее известны процессы, которые авторы интерпретируют как псевдоживую полимеризацию, протекающую в условиях, когда процесс вторичного ингибирования становится обратимым.

Один из примеров – полимеризация ММА в присутствии спиновых ловушек – фенил-трет-бутилнитрона (ФБН) и 2-метил-2-нитропропана [195–197]. Спиновые ловушки способны к бы-

строй реакции с активными радикалами, в частности, с радикалами роста цепи P_n^* [198]



При этой реакции первичного ингибирования образуются стабильные нитроксильные радикалы, которые по мнению авторов могут являться агентами вторичного обратимого ингибирования



т.е. агентами псевдоживого роста цепи. Отличие от обычного процесса псевдоживой полимеризации в присутствии нитроксидов состоит в том, что стабильные радикалы здесь образуются в ходе реакции первичного ингибирования и являются высокомолекулярными соединениями. ММ образующегося ПММА необычно высока для псевдоживых процессов; она монотонно возрастает с конверсией от 3×10^5 до 7×10^5 , гель-эффект практически исчезает. Полидисперсность полимера по ходу процесса не меняется ($M_w/M_n = 1.8$). Самым удивительным и непонятным является то, что процесс с высокой скоростью протекает уже при 50°C на фоне огромной избыточной концентрации ингибитора, а его начальная скорость практически не зависит от концентрации последнего. Если в ходе дальнейших исследований авторам удастся доказать, что полимеризация в присутствии спиновых ловушек – действительно псевдоживой процесс, то это направление может стать весьма перспективным.

Аналогичные результаты были получены при полимеризации ММА в присутствии таких агентов вторичного обратимого ингибирования как 2-метил-2-нитрозопропан и 3,5-ди-*tert*-бутилбензохинон-1,2 (последний – в присутствии $\text{B}(i\text{-Bu})_3$) [196, 199–201]; при полимеризации винилхлорида с участием ФБН [202]; при эмульсионной полимеризации ММА в водно-ацетонитрильной эмульсии под действием системы гидропероксид кумила– FeSO_4 –4-метоксипиридин-*N*-оксид состава 1 : 1.3 : 1.5 [203]; при полимеризации акрилата натрия, инициированной персульфатом, в присутствии NaNO_2 (1 : 1.5) [204].

Следует отметить, что реакции вторичного обратимого ингибирования изучены в значительно меньшей степени, чем остальные псевдоживые процессы. Механизм этих реакций, предполагаемый авторами большинства работ, носит гипотетический характер, не подтвержденный прямыми экс-

периментальными наблюдениями. Широкое ММР продуктов свидетельствует о сложном механизме вторичного ингибирования, в котором обратимый процесс, по-видимому, не является определяющим. Непонятным остается и тот факт, что процессы полимеризации с участием нитронов, нитрозосоединений, *N*-оксидов и NaNO_2 , в которых обратимыми ингибиторами являются нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, идут при температуре (40 – 60°C) существенно меньшей, чем псевдоживые процессы при непосредственном введении нитроксидов. Возможно, наличие двух объемных полимерных заместителей в аддуктах, образующихся в результате вторичного ингибирования, способствует повышению лабильности связи в этих аддуктах, что приводит к увеличению скорости реиницирования. Важное преимущество указанных процессов заключается в том, что они позволяют контролировать ММ поли(мет)акрилатов в мягких условиях.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

В последнее время исследования процессов псевдоживой полимеризации в условиях обратимого ингибирования очень интенсивно развиваются. Это связано в первую очередь с тем, что они, как и остальные псевдоживые радикальные процессы, открывают широкие, а подчас и уникальные возможности, для контролируемого синтеза полимеров с узким ММР и заданной ММ, функциональных полимеров, различных блок-сополимеров, а также молекул сложной архитектуры – т.е. для макромолекулярного дизайна. Многие “сконструированные” при помощи “живых” процессов полимерные структуры обладают улучшенными или новыми физико-химическими свойствами [23, 24]. Недостаток “живых” ионных процессов в этой области состоит в том, что они очень капризны и требуют тщательной очистки реагентов от кислорода, CO_2 , воды и других полярных примесей, что делает их малопригодными с практической точки зрения. Кроме того, почти для каждого мономера в “живой” ионной полимеризации существуют свои специфические условия реакции (например, низкая температура полимеризации для акрилонитрила, акрилатов и метакрилатов); некоторые мономеры (винилацетат, многие галогензамещенные и ионогенные мономеры) вообще не способны к ионной полимеризации. Все это ограничивает возможности “живой” ионной полимеризации и в особенности сополимеризации, как способов осуществления макромолекулярного дизайна [19, 23]. В силу этого псевдоживые ра-

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики ПС, полученного в гетерогенных условиях

Среда	$T, ^\circ\text{C}$	[Инициатор] : [ТЕМПО]	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Диаметр частиц, мкм	Литература
30%-ная дисперсия в декане	135	1.6	64	12.2	1.5	0.26	[210]
			71	42.5	1.3	1.61	
			65	51.4	1.4	1.68	
12.5%-ная дисперсия в смеси ЭГ–вода	112–130	2	17	4.6	1.25	0.73	[209]
			25	2.2	1.12	1.5	
			45	7.2	1.3	0.53	
			9	1.5	1.14	0.153	
9%-ная эмульсия в смеси вода : гексанол = 1 : 1	130	1.26	26	3.1	1.7	[207]	
			37	4.7	1.8		
			15	35.2	1.25		2500
30%-ная суспензия в воде	122	Аддукт ПС–ТЕМПО	85	130	1.5		

Примечание. Конверсии 64, 71 и 65% соответствует значение $[T]_0 = 0.042, 0.018$ и 0.012 ммоль/л; конверсии 17, 25 и 45% отвечает мольное соотношение этиленгликоль : вода = 75 : 25, 85 : 15 и 95 : 5.

радикальные процессы расширяют возможности управляемого синтеза полимеров.

Как уже отмечалось выше, среди процессов обратимого ингибирования наиболее близкой к идеальному является псевдоживая полимеризация с участием нитроксидов, поэтому именно она нашла наибольшее применение в области макромолекулярного дизайна.

Контролируемый синтез полистирола

Вопросы контролируемого синтеза ПС в присутствии нитроксидов в гомогенных средах подробно были рассмотрены выше. Напомним, что полимеризация в массе позволяет получать узкодисперсный ПС ($M_w/M_n = 1.15\text{--}1.25$) в интервале ММ от нескольких тысяч до 50000–60000. С точки зрения строения цепи, ПС, образующийся в условиях обратимого ингибирования нитроксидом, ничем не отличается от полученного в радикальной полимеризации [205], правда по своей термостойкости он несколько уступает обычному ПС вследствие деструкции концевых нитроксильных групп при 225–250°C [206].

Известно, что с практической точки зрения большое значение имеет гетерогенная полимеризация стирола – эмульсионная, дисперсионная и суспензионная, поэтому в ряде работ было исследовано влияние нитроксидов на эти процессы [207–210].

Оказалось, что полимеризация стирола в водно-спиртовой эмульсии [207] и дисперсии [209],

а также в дисперсии в декане [210] под действием различных нитроксидов – ТЕМПО, его производных, ДТБН – при 115–130°C идет довольно медленно (табл. 5). Процесс не доходит до конца, а тормозится при средних конверсиях. Реакция протекает в сложном нестационарном режиме. Это приводит к тому, что полидисперсность продукта выше, чем в гомогенных условиях.

Среди всех гетерогенных процессов только суспензионная полимеризация является оптимальной для контролируемого синтеза ПС методом обратимого ингибирования [208]. Полимеризация в водной суспензии, инициированная макроинициатором ПС–ТЕМПО ($M_n = 28500$) при 120–135°C, протекает до глубокой конверсии со скоростью, сопоставимой со скоростью полимеризации в массе. По своим молекулярно-массовым характеристикам ПС, полученный в суспензии, практически ничем не отличается от ПС, синтезированного в массе (табл. 5).

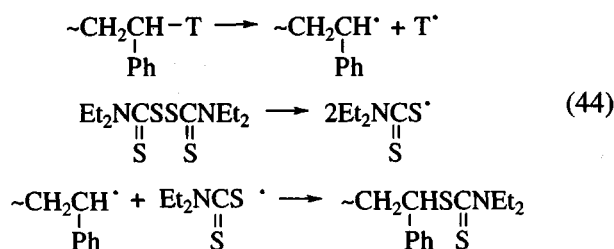
Контролируемый синтез функциональных полимеров

Синтез полимеров, содержащих концевые или боковые функциональные группы – весьма важная задача в полимерной химии как с точки зрения последующего использования этих полимеров в качестве “кирпичиков” для конструирования более сложных макромолекул по реакции взаимодействия функциональных групп, так и с точки зрения получения материалов специального назначения.

Получение ω -функциональных полимеров. Для получения полимеров с концевыми функциональными группами с помощью метода обратимого ингибирования существует два подхода. Первый – полимеризационный – заключается в применении в качестве инициаторов псевдоживой полимеризации алкоксиаминов, содержащих функциональную группу (либо пары функциональный инициатор–нитроксил). Второй способ – модификационный – состоит в химической модификации концевых групп в полученном полимере.

При использовании функциональных алкоксиаминов в качестве инициаторов псевдоживой полимеризации были получены ПС с концевой Cl– [211], OH– [212] и хромофорными (фуразановой, пиреновой и другими) группами [213, 214], а также сополимеры стирола с MMA и бутилакрилатом с концевой OH– и пиреновой группой [166]. Функциональность полученных полимеров во всех случаях была близка к единице. При полимеризации стирола, инициированной бис-1,3-оксазолиновым азоинициатором, в присутствии ТЕМПО был синтезирован ПС с концевой оксазолиновой группой [215].

Полученные ω -функциональные полимеры могут вступать в дальнейшие реакции химической модификации по концевым группам. Так, Hawker [212] путем последовательных превращений из OH–ПС–ТЕМПО получил ПС с концевой амидной, нитрофенильной и анилиновой группой и показал, что при этом практически не происходит изменения молекулярно-массовых характеристик ПС. Описан также способ получения ω -функционального ПС по реакции радикального обмена [216]. В этом случае ПС с концевой ТЕМПО-группой нагревали в растворе с тиурамдисульфидом (2 : 1) 20 ч при 140°C. В результате реакций обмена радикалами



происходит, как убедительно показали данные ЯМР, ИК- и масс-спектроскопии, количественное замещение нитроксильной группы на дитиокарбамильную.

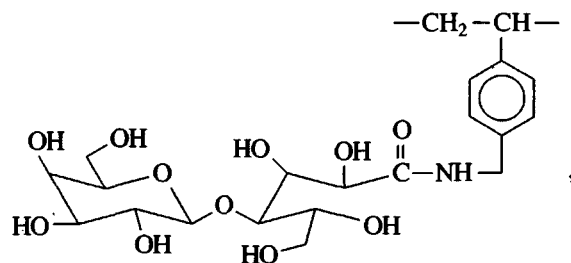
Получение полимеров с боковыми функциональными группами. Для контролируемого синтеза полимеров с боковыми функциональными группами методом обратимого ингибирования

чаще всего используют псевдоживую полимеризацию замещенных стиролов или их сополимеризацию со стиролом (см. выше) [137, 139–141], иногда с дополнительной последующей модификацией полученных полимеров [135, 136].

Среди процессов, представляющих практический интерес, следует отметить получение ионогенной смолы – полистиролсульфоната методом псевдоживой полимеризации стиролсульфоната Na в смеси этиленгликоля и воды в присутствии гидрокси-ТЕМПО [141]. Этот способ позволяет получать водорастворимую смолу с заданной ММ в интервале $(5-50) \times 10^3$ и узким ММР ($M_w/M_n = 1.2-1.4$).

Другой процесс, имеющий практический интерес, – контролируемый синтез ПС, содержащих гидроксильный заместитель в кольце, находящих применение в качестве фоторезистов [136]. Для их получения авторы использовали псевдоживую полимеризацию 4-ацетоксистирола в присутствии ТЕМПО с последующим гидролизом продукта в аммиачной среде. В ходе гидролиза полидисперсность ($M_w/M_n = 1.2$) олигомерных молекул ($M_n < 5 \times 10^3$) практически не менялась, а при гидролизе высокомолекулярных образцов ($M_n > 1 \times 10^4$) происходило небольшое уширение ММР ($M_w/M_n = 1.4$).

Путем псевдоживой полимеризации с участием нитроксидов осуществлен управляемый синтез гликополимеров и на их основе – гликолипидов. Так, Fukuda [139], используя полимеризацию N-*n*-винилбензил-2,3,5,6-тетра-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-галактопиранозил)-D-глюкон-амида в присутствии ДТБН получил гликополимер с $M = (3-12) \times 10^3$ и узким ММР ($M_w/M_n = 1.15-1.17$). При гидролизе продукта под действием гидразин-гидрата образуется новый тип гликополимера



образующий с фосфолипидом стабильные липосомы.

Синтез блок-сополимеров

Возможность получения блок-сополимеров методом обратимого ингибирования вытекает из самой природы псевдоживого процесса. Механизм

псевдоживого роста цепи предполагает, что выделенный на любой стадии полимер может снова реинициировать полимеризацию новой порции мономера. Если на первой и второй стадиях процесса использовать разные мономеры, то в результате последовательной полимеризации должен получаться блок-сополимер. Однако далеко не все мономеры (см. выше) способны полимеризоваться по псевдоживому механизму в условиях ингибирования нитроксилами. Это накладывает определенные ограничения на возможность контролируемого синтеза блок-сополимеров. Очевидно, что блок-сополимер с контролируемой длиной блоков будет образовываться при последовательной полимеризации только в тех системах, где каждый мономер полимеризуется по псевдоживому механизму. Если же первый мономер (А) полимеризуется по псевдоживому механизму, а второй (В) – нет, то в этом случае образовавшийся на первой стадии поли-А будет инициировать полимеризацию В с образованием блок-сополимера, однако вторая стадия полимеризации будет затухающей за счет необратимого обрыва цепей.

Контролируемый синтез блок-сополимеров можно осуществить с помощью комбинированного подхода, заключающегося в приготовлении различными химическими методами полимеров, содержащих концевую лабильную нитроксильную группу, которые затем можно использовать как макроинициаторы псевдоживой полимеризации тех мономеров, которые к этому способны.

Кроме того, блок-сополимеры можно получать, используя полимерные нитроксильные радикалы в качестве агентов обратимого ингибирования.

Идеальная псевдоживая блок-сополимеризация. При использовании обычных нитроксилов, таких как ТЕМПО, ДТБН, идеальная псевдоживая блок-сополимеризация реализуется при последовательной полимеризации стирола и его аналогов. Как и в случае совместной сополимеризации этих мономеров (см. выше), при их последовательной полимеризации образуются узкодисперсные продукты с регулируемой ММ. Получение и свойства таких блок-сополимеров в присутствии ТЕМПО подробно описаны в ряде работ на примере сополимеризации стирола с алкил-, галоген-, алкокси- и ацилоксистиролами [133–135, 167, 178, 217–221] и стиролом, содержащим мезогенную группу [265]. Все эти процессы характеризуются высоким выходом, строгим контролем ММ от нескольких тысяч до десятков тысяч и узкой полидисперсностью продуктов ($M_w/M_n = 1.2–1.4$). Гидролиз сополимеров стирола с хлорметилстиролом и аце-

токсистиолом приводит к образованию амфифильных блок-сополимеров [219].

Последовательная псевдоживая полимеризация в присутствии ТЕМПО позволяет осуществить контролируемый синтез важных с практической точки зрения блок-сополимеров стирола с бутадиеном и изопреном, а также стирол-бутадиен-стирольного каучука [222]. ММ образующихся сополимеров составляет от 1.5×10^3 до 4.0×10^4 с коэффициентом полидисперсности 1.2–1.4.

Применение нитроксилов, имеющих объемные и(или) полярные заместители, в присутствии которых акрилаты и метакрилаты полимеризуются по псевдоживому механизму (см. выше), открывает возможности для контролируемого синтеза блок-сополимеров более широкого круга мономеров. Описано получение узкодисперсных блок-сополимеров ($M_w/M_n = 1.11–1.3$) при последовательной полимеризации в системе стирол-бутилакрилат в присутствии имидазолидиноновых нитроксилов [146] и стирол-акрилаты с использованием *N-трет*-бутил-*N*-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропилнитроксила [223].

Возможность регулирования длины блоков в условиях идеальной блок-сополимеризации была подтверждена на примере последовательной полимеризации бутилакрилата и стирола в присутствии *N-трет*-бутил-*N*-1-фенил-2-метилпропилнитроксила [58]. На первой стадии изменением продолжительности полимеризации регулировали M_n бутилакрилатного блока от 2.1×10^3 до 7.5×10^4 , на второй – изменением соотношения полибутилакрилат-стирол регулировали M_n стирольного блока от 2.2×10^3 до 1.3×10^5 (табл. 6).

Затухающая блок-сополимеризация. Идеальная блок-сополимеризация стирола с акриловыми мономерами имеет скорее научное, чем практическое значение из-за сложности получения специфических алкоксиаминовых инциаторов, позволяющих вести псевдоживой процесс. С практической точки зрения гораздо больший интерес представляет затухающая блок-сополимеризация, заключающаяся в получении псевдоживого ПС с концевой ТЕМПО- или ДТБН-группой с последующим его использованием как макроинициатора для полимеризации акрилатов. В начале второй стадии, пока в системе не накопились свободные нитроксилы, полимеризация протекает по псевдоживому механизму, но после достижения определенного уровня концентрации свободного нитроксила полимеризация прекращается по механизму “dead-end” вследствие резкого сокращения числа растущих цепей [224]. Глубина превращения и возможности контроля ММ и ММР на второй

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимера бутилакрилат–стирол, полученного в присутствии *N*-*tert*-бутил-*N*-1-фенил-2-метилпропилнитроксила (120°C) [58]

$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	ПБА : стирол	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
исходный ПБА			блок-сополимер	
4.5	1.05	80 : 20	2.6	1.09
7.8	1.08	80 : 20	3.7	1.12
7.8	1.08	60 : 40	2.1	1.07
7.8	1.08	50 : 50	1.75	1.12
7.8	1.08	32 : 68	1.1	1.09
23.5	1.09	73 : 23	8.5	1.19
32.5	1.06	70 : 30	11.1	1.16
76.5	1.1	73 : 27	20.5	1.32

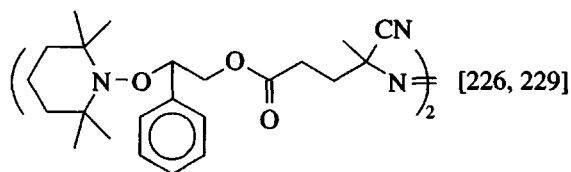
стадии зависят от константы диссоциации K_2 и условий процесса.

В обычных условиях (120–130°C) ПС, содержащий концевую ТЕМПО-группу, инициирует полимеризацию метил- и бутилакрилатов, однако процесс тормозится при средних конверсиях, и образующийся блок-сополимер имеет широкое ММР [144, 224]. Тем не менее практически весь исходный ПС превращается в блок-сополимер, а ММ продукта увеличивается с 10^4 до 10^5 . Более высокий выход и относительно узкое ММР отмечаются при блок-сополимеризации с *tert*-бутилакрилатом [219]. Повышение температуры реакции на второй стадии до 155°C, а также замена ТЕМПО на 4-оксо-ТЕМПО дает возможность увеличить выход блок-сополимера и снизить его полидисперсность ($M_w/M_n = 1.3–1.5$) [156].

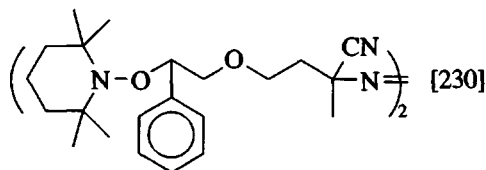
Аналогичные результаты были недавно получены также при блок-сополимеризации стирола с метил-, этил-, бутил- и октилметакрилатами [266].

Получение блок-сополимеров комбинированным методом. Поскольку процессы последовательной псевдоживой полимеризации ограничены кругом мономеров, комбинированный метод с отдельным приготовлением алкоксиаминовых макроинициаторов представляется весьма важным. Наиболее детально этот способ был разработан в исследованиях Priddy [225–229]. Первый метод, предложенный Priddy, заключается в применении бифункциональных инициаторов, содержащих две лабильные группы, одна из которых может инициировать радикальную или ионную полимеризацию, а вторая (алкоксиаминовая) – псевдоживую радикальную полимеризацию. Второй метод состоит в химической модификации полимеров нитроксильными группами с целью получения алкоксиаминовых макроинициаторов.

Применение бифункциональных азо-алкоксиаминовых инициаторов



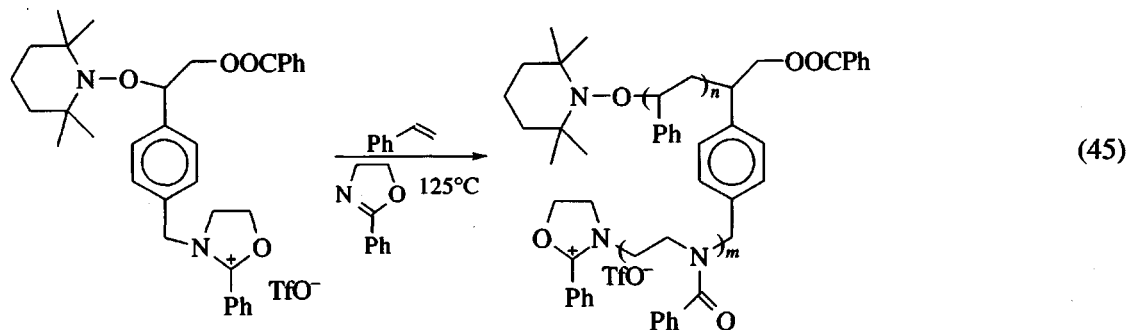
и



в принципе дает возможность получать блок-сополимеры стирола с любыми виниловыми мономерами, полимеризующимися по радикальному механизму. Экспериментально это подтверждено на примере получения блок-сополимеров стирола с бутилакрилатом, ММА, изопреном и изопрена с сополимером стирол–акрилонитрил [226]. При проведении первой стадии полимеризации под действием азо-группы инициатора (90–100°C) образуются полимеры с концевой нитроксильной группой, которые имеют молекулярно-массовые характеристики, типичные для радикальных процессов ($M_w/M_n = 1.5–3$). Поэтому и на второй стадии – псевдоживой полимеризации стирола (140°C) формируется блок-сополимер с широким ММР.

Осуществить контролируемый синтез блок-сополимера удастся при использовании бифункциональных алкоксиаминовых инициаторов, ведущих на первой стадии “живую” ионную полимеризацию. Так, Hawker [231] использовал аддукт ТЕМПО с 1-гидроксиметилбензильным радикалом (в сочетании с $Al(O-i-Pr)_3$) в качестве инициатора “живой” ионной полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона на первой стадии. На второй стадии выделенный поликапролактон с концевой ТЕМПО-группой он применял для иницирования псевдоживой полимеризации стирола. Образовавшийся блок-сополимер имел $M_n = 1 \times 10^5$ и коэффициент полидисперсности 1.1. Интересно, что и обратный путь синтеза (сначала – получение ПС с α -ОН-группой, а затем – блок-сополимеризация с капролактоном) приводит к образованию такого же блок-сополимера.

Оригинальный способ получения блок-сополимеров предложен в работе [232]. Согласно этому методу, образование блок-сополимера проходит в одну стадию под действием бифункционального инициатора

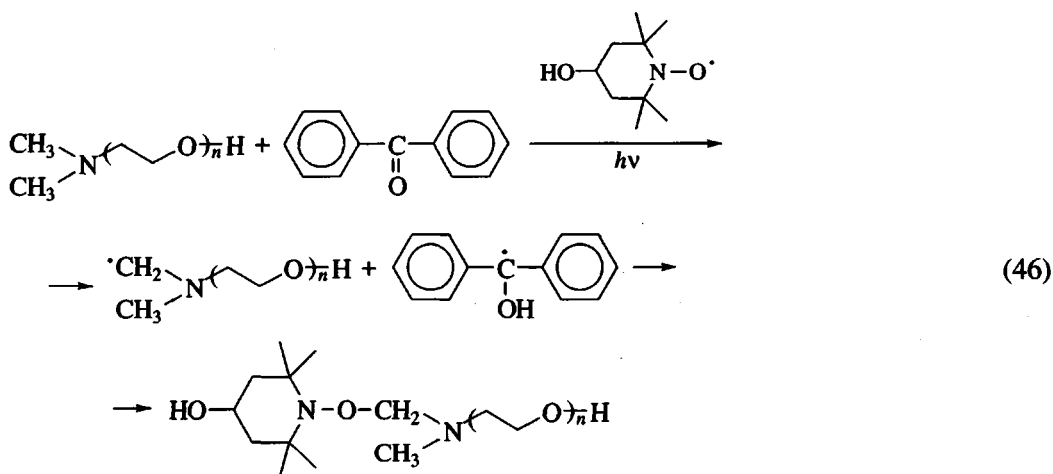


(Tf = CF₃SO₃). При этом происходит одновременная псевдоживая радикальная полимеризация стирола по механизму обратимого ингибирования и “живая” катионная полимеризация 2-фенилоксазолина с раскрытием цикла. Иными словами, цепь растет в оба конца – в один по радикальному механизму, в другой – по ионному. В результате полимеризации образуется блок-сополимер с $M \sim 3.0 \times 10^4$ и коэффициентом полидисперсности 1.3–1.4, причем состав сополимера регулируется простым изменением состава исходной мономерной смеси. Кислотный гидролиз продукта приводит к образованию амфифильного блок-сополимера. В этой же работе сообщается о получении в одну стадию блок-сополимера ϵ -капролактона со стиролом под действием иницирующей системы (1-(4-гидроксифенил)этил-ТЕМПО)-AlEt₃.

Метод химической модификации полимеров для приготовления алкоксиаминовых макроинициаторов чаще всего основывается на введении в “живую” ионную полимеризацию нитроксильных ад-

дуктов в качестве агентов ограничения цепи [227, 228, 233]. Показано [227, 228], что при добавлении 1-фенил-2-глицидилэтильного и 1-(хлорметилфенил)-2-(1,1-диметилбензил)оксиметильного аддуктов ТЕМПО к “живому” полибутадиенлитою образуется полимер ($M_n = (3.5-4.0) \times 10^3$) с концевой ТЕМПО-группой почти с количественным выходом. Модифицированный полибутадиен инициирует псевдоживую полимеризацию стирола с образованием блок-сополимера с низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.2-1.4$), высоким выходом и $M_n = (17-27) \times 10^3$ [233].

Для получения блок-сополимеров стирола с этиленоксидом предложен трехстадийный способ [234]. Вначале проводится “живая” анионная полимеризация этиленоксида под действием β -диметиламиноэтоксикалия. Затем образовавшийся ПЭО с α -диметиламиногруппой обрабатывается смесью бензофенон-4-гидрокси-ТЕМПО под действием УФ-света

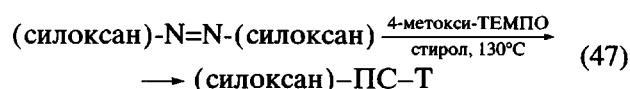


после чего продукт ($M_n = (3-12) \times 10^3$) используется как макроинициатор псевдоживой полимеризации

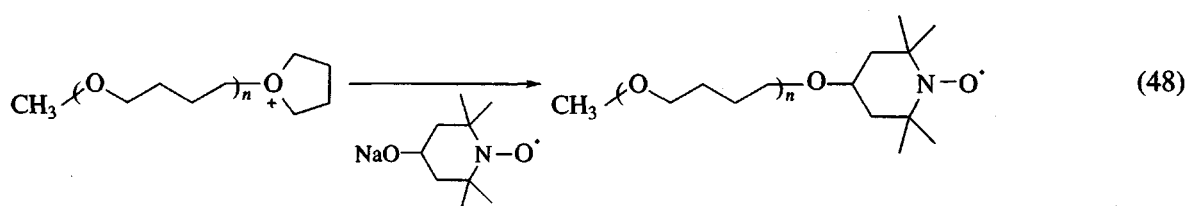
стирола. Полученный блок-сополимер имеет M_n от 8×10^3 до 10×10^4 и узкое ММР ($M_w/M_n = 1.3-1.45$).

Особым типом блок-сополимеризации с использованием макроинициаторов можно считать радикальную псевдоживую полимеризацию стирола, инициированную обычным полимерным инициатором (полимером, содержащим пероксидную или азо-группу) в присутствии ТЕМПО. В данном случае, который является аналогом псевдоживой полимеризации, инициированной низкомолекулярным радикальным инициатором в присутствии нитроксидов (см. выше), круг возможных мономеров для получения блок-сополимеров определяется набором доступных полимерных радикальных инициаторов. С использованием этого подхода получен блок-сополимер диметилсилоксана со стиро-

лом с помощью силоксанового макроинициатора, содержащего азо-группу внутри цепи [235]:



Получение блок-сополимеров с использованием полимерных нитроксидов. Этот подход был предложен и исследован в работах Yoshida [236–238]. Он заключается в получении полимеров с концевым свободным нитроксильным радикалом и использованием его в качестве агента обратимого обрыва при полимеризации стирола. Полимерные нитроксилы на основе поли-ТГФ были синтезированы взаимодействием 4-натрийокси-ТЕМПО с макрокатионом



практически с количественным выходом. В присутствии полученных поли-ТГФ-нитроксидов полимеризация стирола протекает по псевдоживому механизму, о чем свидетельствует линейный рост ММ блок-сополимера от нескольких до десятков тысяч и узкое ММР ($M_w/M_n = 1.15\text{--}1.43$) [236, 237]. При проведении полимеризации стирола в присутствии полиэтиленадипатных нитроксидов (получаются по реакции конденсации гидрокси-ТЕМПО с изоцианатными группами полимера) ММ блок-сополимера также растет по ходу реакции (но не линейно), а ММР продукта несколько шире ($M_w/M_n = 1.4\text{--}1.8$) [238].

Получение привитых полимеров

Для получения привитых полимеров методом обратимого ингибирования используют те же подходы, что и для получения обычных привитых полимеров – сополимеризацию с макромономерами, полимеризацию, вызванную иницирующими группами в боковых цепях макромолекул или на поверхности твердых тел и т.п. Применение обратимого ингибирования в данном случае позволяет сделать эти процессы контролируемыми.

Гомогенная привитая сополимеризация. Один из способов контролируемого синтеза привитых сополимеров – радикальная сополимеризация мономера с макромономером с концевой виниловой группой в присутствии нитроксидов. Так, при сополимеризации стирола с ПЭО, содержащим концевую метакрильную группу, инициированной

ДАК в присутствии гидрокси-ТЕМПО (125°C), образуется сополимер ПС с боковыми ПЭО-цепями [172]. ММ привитого сополимера линейно растет с конверсией от 5.0×10^3 до 4.5×10^4 , а коэффициент полидисперсности составляет 1.16–1.43. Число привитых цепей изменяется от 0.3 до 4.2 на основную цепь в зависимости от соотношения мономеров и продолжительности реакции. Аналогичные результаты были получены при сополимеризации стирола с полилактоидом с концевой метакрильной группой, под действием алкоксиаминового инициатора [239].

Другой метод управляемой привитой сополимеризации основан на применении полимеров, содержащих боковые нитроксильные группы в качестве макроинициаторов псевдоживой привитой полимеризации. В работе [239] такие макроинициаторы получали путем “живой” сополимеризации пропилена с алкоксиамином, содержащим гептеновую группу, на каталитической системе рац-этилен-1,2-бис-(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)диметил-Zr(IV)-N,N-диметиланилинийтетраakis(пентафторфенил)борат. В результате псевдоживой полимеризации стирола, 4-хлор- и 4-метилстирола, а также сополимеризации стирола с бутилакрилатом и ММА (3 : 1) в присутствии макроинициатора – полипропилена, были синтезированы привитые сополимеры различного состава с ММ от десяти до сотен тысяч и коэффициентом полидисперсности 1.5–3.

Контролируемый синтез привитых полимеров на твердой поверхности. Привитая псевдоживая полимеризация стирола на неорганической поверхности была осуществлена на кремнеземе, содержащем привитые алкоксиаминовые инициаторы [240] (125°C). Иницирующие группы на поверхности создавали путем обработки кремнезема алкоксиамином с якорной хлорсилановой группой. В результате реакции толщина привитого слоя линейно росла с конверсией мономера. Плотность привитых цепей составляла $1/200 \text{ \AA}^2$.

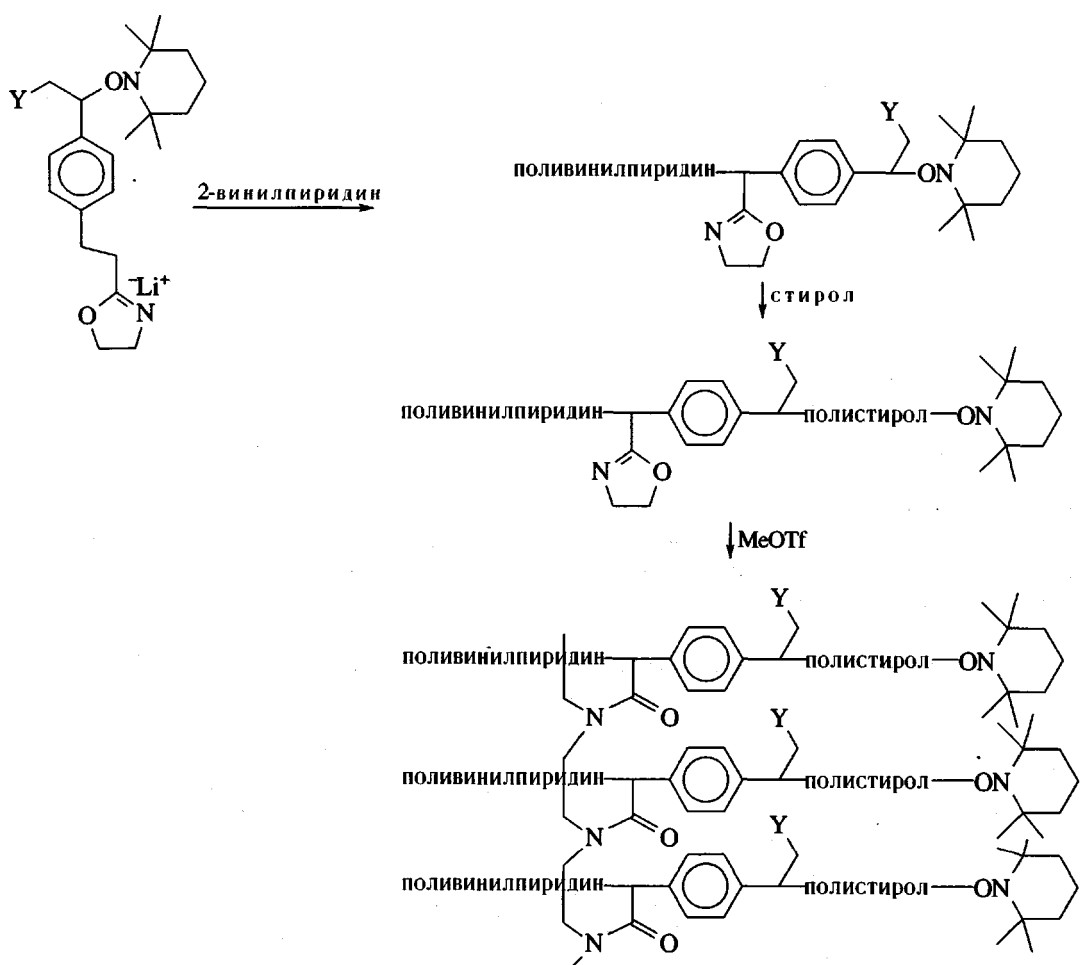
Двухстадийный способ контролируемого синтеза привитых полимеров на твердой поверхности был предложен в работе [241]. Для этого предварительно псевдоживой радикальной полимеризацией в присутствии ТЕМПО готовили ПС с концевой ТЕМПО-группой ($M_n = 3.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.07$). Затем полученный ПС нагревали в ксилоле в присутствии сажи при 125°C. Через 10 ч степень прививки достигала своего предельного значения 9–11%. При повышении температуры до 140°C степень прививки возрастала до 17%. По

мнению авторов, привитая полимеризация в этой системе происходит за счет захвата радикалами сажи ПС-радикалов, образующихся при диссоциации аддукта ПС-ТЕМПО.

Получение сложных макромолекулярных структур

Вопросы получения сложных макромолекулярных структур – звезд, гребней, дендритов и т.д. с участием реакций обратимого ингибирования были подробно освещены в специальных обзорах Hawker [23,24].

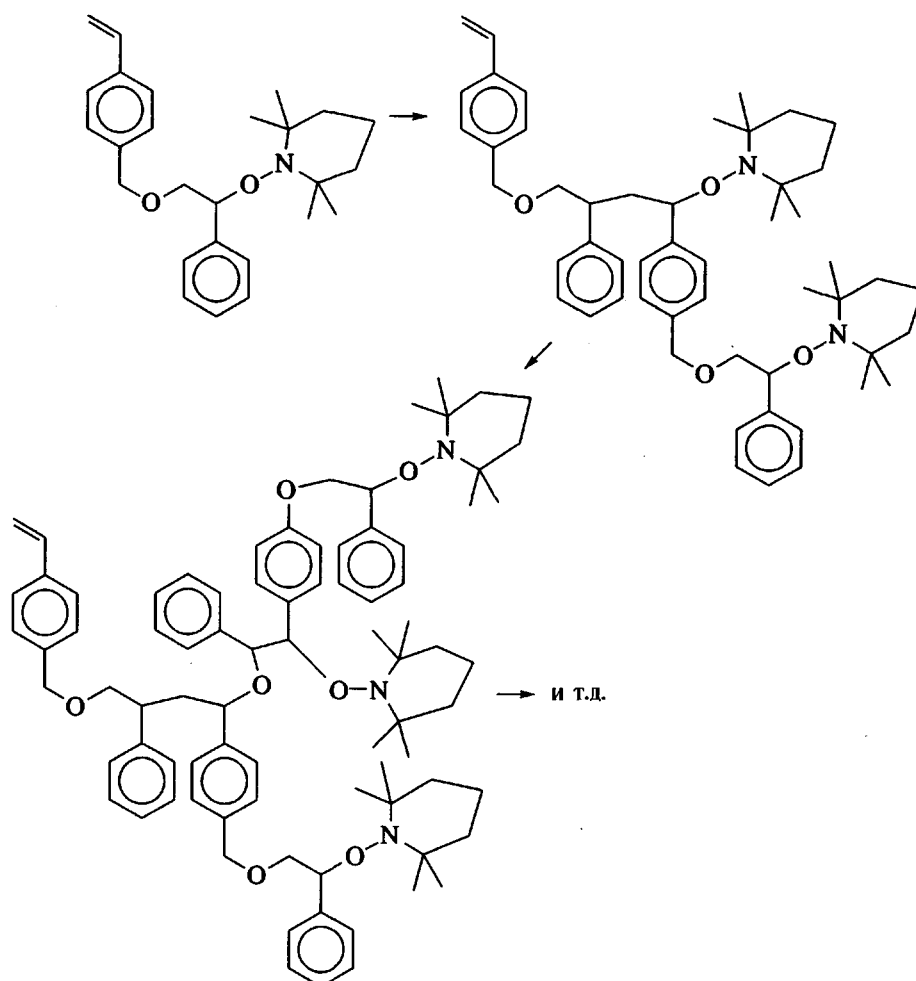
Как правило, синтез таких сложных молекул сочетает различные химические подходы, в которых псевдоживая полимеризация с участием нитроксидов является одной из нескольких стадий. Типичным примером служит получение гребнеобразных сополимеров путем последовательной “живой” анионной полимеризации 2-винилпиридина, псевдоживой радикальной полимеризации стирола, обратимо ингибированной ТЕМПО, и катионного сшивания продукта [242]:



где Tf = CF_3SO_3 , Y = $\text{OSi}(\text{Me})_2t\text{-Bu}$.

Особое внимание в области макромолекулярного дизайна уделялось получению дендритных и сверхразветвленных полимеров в присутствии нитроксидов [243–246]. Предложенный для этой цели

метод [246] заключается в использовании алкоксиамина с виниловой группой, который способен к самоконденсации с образованием сверхразветвленной структуры с $M = 10^6$ и узким ММР ($M_w/M_n = 1.1$)



Химическая модификация готовых полиэфирных дендримеров, приводящая к созданию на конце лучей или в ядре дендримера нитроксильных групп [244] или радикалов [243], позволяет получать гибридные дендритно-линейные структуры по реакции блок-сополимеризации стирола под действием дендритного алкоксиамина в первом случае или дендритного нитроксидила – во втором. Полидисперсность гибридного продукта в первом случае оказывается существенно уже.

Применение мономера-нитроксидила (нитроксидила, содержащего виниловую группу) дает возможность получения разветвленного полирадикала [245]. При сополимеризации такого мономера со стиролом происходит одновременно встраивание его в цепь в ходе присоединения по виниловой группе и взаимодействие с радикалами роста по

реакции обратимого обрыва с нитроксильным радикалом, в результате чего образуется сложная разветвленная структура. Полидисперсность этого полирадикала достаточно высокая ($M_w/M_n = 3.5-5.5$).

Недавно появились сообщения о возможности контролируемого синтеза трехмерных структур – гелей [247, 248] и микрогелей [249], а также нанокомпозитов [250] и пористых монолитов [267] с участием реакций обратимого ингибирования нитроксидилами.

Представленные результаты убедительно доказывают, что псевдоживой механизм полимеризации с участием агентов обратимого ингибирования, и в первую очередь – нитроксильных радикалов, открывает широкие возможности для

контролируемого синтеза линейных макромолекул и макромолекулярного дизайна сложных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ivan B. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V. 67. P. 311.
- Ivan B. // *Macromol. Symp.* 1994. V. 88. P. 201.
- Георгиев Г.С., Каплан А.М., Зубов В.П., Голубев В.Б., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 1. С. 177.
- Георгиев Г.С., Каплан А.М., Зубов В.П., Голубев В.Б., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 12. С. 1950.
- Шклярова Е.И., Ицксон Л.Б., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1978. Т. 20. № 2. С. 456.
- Каплан А.М., Стояченко И.Л., Голубев В.Б., Гольданский В.И. // *Высокомолек. соед. Б.* 1975. Т. 17. № 4. С. 259.
- Каплан А.М., Ла Серна Б., Стояченко И.Л., Шклярова Е.И., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А., Гольданский В.И. // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 224. № 5. С. 829.
- Шклярова Е.И., Дунаевская И.В., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П. // *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия.* 1977. Т. 18. № 4. С. 486.
- Гарина Е.С., Зубов В.П., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1976. Т. 18. № 4. С. 287.
- Оленин А.В., Голубев В.Б., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1978. Т. 20. № 12. С. 2741.
- Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. // *Комплексно-радикальная полимеризация.* М.: Химия, 1987.
- Шклярова Е.И., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 5. С. 1001.
- Георгиев Г.С., Аполлонова Н.Р., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1973. Т. 15. № 12. С. 2714.
- Golubev V.B., Zubov V.P., Georgiev G.S., Stoyachenko I.L., Kabanov V.A. // *J. Polym. Sci.* 1973. V. 11. № 10. P. 2463.
- Стояченко И.Л., Шклярова Е.И., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1976. Т. 18. № 12. С. 1420.
- Оленин А.В., Голубев В.Б., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 10. С. 2359.
- Оленин А.В. // *Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ,* 1978.
- Поволоцкая Е.С., Кучанов С.И., Шклярова Е.И., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. № 8. С. 1818.
- Matyjaszewski K. // *J. Phys. Org. Chem.* 1995. V. 8. P. 197.
- Matyjaszewski K. // *J. Phys. Org. Chem.* 1995. V. 8. P. 306.
- Alipour M., Emtzami A.A. // *Iran. J. Polym. Sci.* 1997. V. 10. № 1. P. 47.
- Hayagawa Y. // *Kagaku To Kogyo.* 1994. V. 47. № 11. P. 1475.
- Hawker C.J. // *Acc. Chem. Res.* 1997. V. 30 № 9. P. 373.
- Malmstrom E.E., Hawker C.J. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 6. P. 923.
- Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., Mardare D., Shogemoto T. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 98. P. 73.
- Заремский М.Ю. // *Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ,* 1990.
- Matyjaszewski K. // *J. Macromol. Sci. A.* 1994. V. 31. № 8. P. 989.
- Matyjaszewski K. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1996. V. 1. № 6. P. 769.
- Otsu T., Matsumoto A. // *Adv. Polym. Sci.* 1998. V. 136. P. 75.
- Penczek S. // *Polimery.* 1995. V. 40. № 7/8. P. 384.
- Смирнов Б.Р. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
- Solomon D.H., Looney M.G. // *Plast. Eng.* 1997. V. 40. P. 15.
- Sun Y., Yang W., Zhou H. // *Beijing Huagong Daxue Xuebao.* 1997. V. 24. № 2. P. 19.
- Sivaram S. // *J. Sci. Ind. Res.* 1997. V. 56. № 1. P. 1.
- Shoichi M. // *Kobunshi Kako.* 1997. V. 46. № 8. P. 338.
- Yoshida E. // *Kobunshi Kako.* 1997. V. 46. № 3. P. 111.
- Черникова Е.В. // *Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ,* 1997.
- Schulz G.V., Wittig G. // *Naturwiss.* 1939. B. 27. S. 659.
- Schulz G.V. // *Z. Elektrochem.* 1941. B. 27. S. 265.
- Borsig E., Lazar M., Capla M. // *Makromol. Chem.* 1967. B. 105. S. 212.
- Borsig E., Lazar M., Capla M. // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1968. V. 33. P. 4264.
- Otsu T., Yoshida M., Tazaki T. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1982. V. 3. P. 133.
- Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. // *Polym. Bull.* 1982. V. 7. P. 45.
- Otsu T., Yoshida M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1982. V. 3. P. 132.
- Кучанов С.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 199.
- Kuchanov S.I. // *J. Polym. Sci. A.* 1994. V. 32. P. 1557.
- Оганова А.Г., Смирнов Б.Р., Иоффе Н.Т., Ениколопян Н.С. // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 268. № 4. С. 917.
- Оганова А.Г., Смирнов Б.Р., Иоффе Н.Т., Ениколопян Н.С. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. № 9. С. 2036.
- Xia J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 16. P. 5199.
- Pascual S., Coutin B., Tardi M., Polton A., Vairon J.P. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 5. P. 1432.

51. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
52. Chong Y.K., Le T.P.T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 7. P. 2071.
53. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
54. Смирнов Б.П. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 230.
55. Solomon D.H., Rizzardo E., Cacioli P. Pat. 4581429 USA. 1985.
56. Hawker C.J., Barclay G.G., Orellana A., Dao J., Devonport W. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 16. P. 5245.
57. Matyjaszewski K., Woodworth B.E., Zhang X., Gaynor S.G., Metzner Z. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5955.
58. Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 16. P. 3904.
59. Connolly T.J., Baldovi M.V., Scaiano J.C. // *Tetrahedron Lett.* 1996. V. 37. № 28. P. 4919.
60. Miura Y., Hiroya M., Yamada B. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 14. P. 4659.
61. Bergbreiter D.E., Walchuk B. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 18. P. 6380.
62. Tirrell D.A. // *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 14. P. 2667.
63. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 11. P. 2987.
64. Veregin R.P.N., Georges M.K., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 20. P. 5316.
65. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada B. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
66. Fukuda T., Terauchi T. // *Chem. Lett.* 1996. № 4. P. 293.
67. Fukuda T., Tsujii Y., Miyamoto T. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 723.
68. Catala J.M., Bubel F., Hammouch S.O. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8441.
69. Hammouch S.O., Catala J.-M. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 655.
70. Tsujii Y., Fukuda T., Miyamoto T. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 65.
71. Matyjaszewski K., Greszta D. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 24. P. 7661.
72. Georges M.K., Saban M., Veregin R.P.N., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1994. V. 35. № 2. P. 737.
73. Saban M.D., Georges M.K., Veregin R.P.N., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 20. P. 7032.
74. Hawker C.J., Barclay G.G., Dao J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 46. P. 11467.
75. Hammouch S.O., Catala J.-M. // *Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 683.
76. Bon S.A.F., Chambard G., Bergman F.A.C., Snellen E.H.H., Klumperman B., German A.L. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 748.
77. Greszta D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 15. P. 5239.
78. Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Odell P.G., Georges M.K. // *Chem. Lett.* 1997. № 6. P. 467.
79. Hui A.W., Hamielec A.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. P. 749.
80. Goto M., Fukuda T. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 15. P. 4272.
81. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 3. С. 389.
82. Wang D., Wu Z. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6727.
83. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1994. V. 34. № 1. P. 582.
84. Han C.H., Butz S., Schmidt-Naake G. // *Angew. Makromol. Chem.* 1999. B. 265. № 4630. S. 69.
85. Goto M., Fukuda T. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 5183.
86. Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 10. P. 3346.
87. Beckwith A.L.J., Bowry V.W., Moad G. // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. № 8. P. 1632.
88. Bowry V.W., Ingold K.U. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 13. P. 4992.
89. Beckwith A.L.J., Bowry V.W., Ingold K.U. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 13. P. 4983.
90. Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2503.
91. Li I., Howell B.A., Matyjaszewski K., Shigemoto T., Smith P.B., Priddy D.B. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 6692.
92. Moffat A.K., Hamer G.K., Georges M.K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 4. P. 1004.
93. Gridnev A.A. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 7651.
94. Zhu Y., Howell B.A., Priddy D.B. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 97.
95. Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 24. P. 11185.
96. Yoshida E., Okada Y. // *J. Polym. Sci. A.* 1996. V. 34. № 17. P. 3631.
97. Yoshida E., Okada Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997. V. 70. № 1. P. 275.
98. Dourges M.-A., Charleux B., Vairon J.-P., Blais J.-C., Bolbach G., Tabet J.-C. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 8. P. 2495.
99. Jasienczek C.B., Haddleton D.M., Shooter A.J., Buzy A., Jennings K.R., Gallagher R.T. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1996. V. 37. № 1. P. 845.
100. Kazmaier P.M., Moffat K.A., Georges M.K., Veregin R.P.N., Hamer G.K. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 6. P. 1841.
101. Connolly T.J., Scaiano J.C. // *Tetrahedron. Lett.* 1997. V. 38. № 7. P. 1133.

102. *Pliss E.M., Mishustin V.I., Pliss R.E.* // Abstrs. 35 IUPAC Symp. on Macromolecules. Akron, USA, 1994. P. 327.
103. *Смирнов Б.Р., Ильин А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 591.
104. *Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
105. *Mardare D., Shigemoto T., Matyjaszewski K.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 34. № 1. P. 557.
106. *MacLeod P.J., Veregin R.P.N., Odell P.G., Georges M.K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 2207.
107. *MacLeod P.J., Veregin R.P.N., Odell P.G., Georges M.K.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 530.
108. *Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Голубев В.Б., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 165.
109. *Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // Abstrs. 36 IUPAC Symp. on Macromolecules. Seoul, Korea, 1996. P. 723.
110. *Bertin D., Boutevin B., Gramain Ph.* // Prepr. 2 IUPAC Symp. "Free Radical Polymerization". S.-Margherita Ligure, Italy, 1996. P. 122.
111. *Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2746.
112. *Veregin R.P.N., Georges M.K., Hamer G.K., Kazmaier P.M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4391.
113. *Han C.H., Drache M., Baethge H., Schmidt-Naake G.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 7. P. 1779.
114. *Klapper M., Benfaremo N., Steenbock M., Wunderlich W., Mullen K.* // Prepr. 2 IUPAC Symp. "Free Radical Polymerization". S.-Margherita Ligure, Italy, 1996. P. 241.
115. *Stenzel M., Schmidt-Naake G.* // Angew. Makromol. Chem. 1998. B. 254. № 4414. S. 55.
116. *Georges M.K., Kee R.A., Veregin R.P.N., Hamer G.K., Kazmaier P.M.* // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 301.
117. *Michalak L., Malmstrom E., Devonport W., Mate M., Hawker C.J., Barclay G.G., Sinta R.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 727.
118. *Devonport W., Michalak L., Malmstrom E., Mate M., Kurdi B., Hawker C.J., Barclay G.G., Sinta R.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1929.
119. *Shi A.-C., Georges M.K., Mahabadi H.K.* // Polym. React. Eng. 1999. V. 7. № 2. P. 283.
120. *Johnson C.H.J., Moad G., Solomon D.H., Spurling T.H., Vearing D.J.* // Aust. J. Chem. 1990. V. 43. P. 1215.
121. *He J., Zhang H., Chen J., Yang Y.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8010.
122. *Fischer H.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
123. *Stenzel M., Schmidt-Naake G.* // Angew. Makromol. Chem. 1998. B. 265. № 4607. S. 42.
124. *Drache M., Koch A., Schmidt-Naake G.* // Angew. Makromol. Chem. 1999. B. 265. № 4608. S. 47.
125. *Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K., Saban M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 24. P. 7228.
126. *Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 11. P. 4161.
127. *Baldovi M.V., Mohtat N., Scaiano J.C.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 16. P. 5497.
128. *Odell P.G., Veregin R.P.N., Michalak L.M., Georges M.K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2232.
129. *Malmstrom E., Miller R.D., Hawker C.J.* // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 45. P. 15225.
130. *Greszta D., Matyjaszewski K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 9. P. 1857.
131. *Yoshida E., Fujii T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 2. P. 269.
132. *Jousset S., Hammouch S.O., Catala J.M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 6685.
133. *Yoshida E., Fujii T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 12. P. 2371.
134. *Yoshida E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 14. P. 2937.
135. *Ohno K., Ejaz M., Fukuda T., Miyamoto T., Shimizu Y.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 291.
136. *Barclay G.G., Hawker C.J., Ito H., Orellana A., Malenfant P.R.L., Sinta R.F.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1024.
137. *Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 485.
138. *Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K., Veregin R.P.N.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2228.
139. *Ohno K., Fukuda T., Kitano H.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 2193.
140. *Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Fukuda T., Goto M., Kobayashi K., Akaike T.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1064.
141. *Keoshkerian B., Georges M.K., Bolis-Boisser D.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 34. № 1. P. 675.
142. *Bohrisch J., Wendler U., Jaeger W.* // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. P. 975.
143. *Fisher A., Brembilla A., Lochon P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6069.
144. *Georges M.K., Listgovers N.A., Odell P.G., Hamer G.K., Quinlan M., Veregin R.P.N.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 454.
145. *Pradel J.-L., Ameduri B., Boutevin B.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 10. P. 2304.
146. *Chong (B.)Y.K., Ercole F., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Anderson A.G.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6895.
147. *Moad G., Ercole F., Krstina J., Moad C.L., Rizzardo E., Thang S.H.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 744.
148. *Goto M., Fukuda T.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 618.
149. *Burguiere C., Dourges M.-A., Charleux B., Vairon J.-P.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 3883.

150. Keoshkerian B., Georges M.K., Quinlan M., Verigin R.P.N., Goodbrand B. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7559.
151. Steenbock M., Klapper M., Mullen K. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5223.
152. Moad G., Rizzardo E. // *Prepr. 3 Pacific Polymer Conf. Gold Coast, Australia*, 1993. P. 651.
153. Moad G., Rizzardo E. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 26. P. 8722.
154. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. Б*. 2000. Т. 42. № 8. С. 1441.
155. MacLeod P.J., Georges M.K., Quinlan M., Moffat K.A., Listgovers N.A. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr*. 1997. V. 38. № 1. P. 459.
156. Listgovers N.A., Georges M.K., Odell P.G., Keoshkerian B. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 27. P. 8992.
157. Steenbock M., Klapper M., Mullen K., Pinhal N., Hubrich M. // *Acta Polymerica*. 1996. V. 47. P. 276.
158. Ohno K., Izu Y., Yamamoto S., Miyamoto T., Fukuda T. // *Macromol. Chem. Phys*. 1999. V. 200. № 7. P. 1619.
159. Mardare D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 3. P. 645.
160. Granel C., Jerome R., Teyssie Ph., Jasieczek C.B., Shooter A.J., Haddleton D.M., Hastings J.J., Gimes D., Grimaldi S., Tordo P., Greszta D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7133.
161. Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C. // *Chem. Mater*. 1996. V. 8. № 3. P. 604.
162. Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem*. 1998. V. 36. P. 761.
163. Zaremski M.Yu., Lyakhov A.A., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Abstrs. XVI Mendeleev Congress on General and Appl. Chem. S.-Pb.*, 1998. V. 2. P. 485.
164. Заремский М.Ю. // *Тез. докл. VI Междунар. конф. "Наукоемкие химические технологии"*. М., 1999. С. 33.
165. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
166. Hawker C.J., Else E., Dao J., Volksen W., Russel T.P., Barklay G.G. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 7. P. 2686.
167. Karclay G.G., King M., Malmstrom E., Ito H., Hawker C.J. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr*. 1997. V. 38. № 1. P. 902.
168. Barclay G.G., Orellana A., Hawker C.J., Elce E., Dao J. // *Polym. Mater. Sci. Eng*. 1997. V. 74. P. 311.
169. Плуталова А.В., Заремский М.Ю., Павлов М.Г., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. Б*. 1999. Т. 41. № 3. С. 552.
170. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6359.
171. Butz S., Baethge H., Schmidt-Naake G. // *Angew. Makromol. Chem*. 1999. B. 270. № 4685. S. 42.
172. Wang Y., Huang J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 13. P. 4057.
173. Стояченко Ю.И., Хренов В.А., Кононенко О.А., Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Голубев В.Б. // *Тез. докл. Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах"*. М., 1997. С. 1-71.
174. Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Kononenko O.A., Alexeev N.V., Garina E.S., Golubev V.B. // *Abstrs. Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation"*. S.-Pb., 1997. P. 010.
175. Плуталова А.В., Павлов М.Г., Заремский М.Ю. // *Тез. II Всерос. Каргинского симп. Черногоровка*, 2000. Ч. 2. С. 3-63.
176. Плуталова А.В., Морозов А.В., Заремский М.Ю., Ефимов А.В. // *Тез. докл. VI Междунар. конф. "Наукоемкие химические технологии"*. М., 1999. С. 301.
177. Bon S.A.F., Frank A.C., Chambard G., Bosveld M., Lengowski P.E., Snellen E.H.H., Span P., Gotsgens C.M., Cameron N.R., Klumperman B., German A.L. // *Prepr. 2 IUPAC Symp. "Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism"*. S.-Margherita Ligure, Italy, 1996. P. 225.
178. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Shimizu Y. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 8. P. 3050.
179. Yamada B., Tanakas H., Konishi K., Otsu T. // *J. Macromol. Sci. A*. 1994. V. 31. № 3. P. 351.
180. Steenbock M., Klapper M., Mullen K., Bauer C., Hubrich M. // *Acta Polymerica*. 1998. V. 49. P. 376.
181. Colombani D., Steenbock M., Klapper M., Mullen K. // *Macromol. Rapid Commun*. 1998. V. 18. P. 243.
182. Druliner J.D. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 23. P. 6079.
183. Chung T.C., Janvikul W., Li H.J. // *J. Am. Chem. Soc*. 1996. V. 118. № 3. P. 705.
184. Wei M., Wayland B.B. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr*. 1997. V. 38. № 1. P. 681.
185. Wei M., Wayland B.B. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 26. P. 8109.
186. Смирнов Б.Р., Бельговский И.М., Пономарев Г.В., Марченко А.П., Ениколопян Н.С. // *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
187. Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1981. Т. 23. № 5. С. 1042.
188. Harwood H.J., Arvantopoulous L.D., Greuel M.P. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr*. 1994. V. 35. № 2. P. 549.
189. Vengouough W.J. // *Chem. Ind*. 1955. P. 599.
190. Гольдфейн М.Д., Рафиков Э.А., Кожевников Н.В., Степухович А.Д., Трубников А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 17. № 8. С. 1671.
191. Ильин А.А., Смирнов Б.Р. // *Высокомолек. соед. А*. 1992. Т. 34. № 11. С. 53.
192. Il'in A.A., Smirnov B.R., Ribin N.V., Golikov I.V., Mogilevich M.M. // *Prepr. 2 IUPAC Symp. "Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism"*. S.-Margherita Ligure, Italy, 1996. P. 206.

193. Gaynor S., Greszta D., Shigemoto T., Mardare D., Matyjaszewski K. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1994. V. 34. № 1. P. 585.
194. Li D., Brittain W.J. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 12. P. 3852.
195. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
196. Grishin D.F., Semyonucheva L.L., Kolyakina E.V. // *Mendeleev Commun.* 1999. № 6. P. 250.
197. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В. // *Докл. РАН.* 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
198. Зубарев В.Е. *Метод спиновых ловушек.* М.: МГУ, 1984.
199. Grishin D.F., Moykin A.A. // *Mendeleev Commun.* 1998. № 1. P. 34.
200. Гришин Д.Ф., Мойкин А.А., Черкасов В.К. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 4. С. 595.
201. Мойкин А.Л. // *Дис. ... канд. хим. наук.* Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1998.
202. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Соколов К.В., Колякина Е.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 2000. Т. 42. № 7. С. 1263.
203. Detrembleur C., Lecomte Ph., Caille J.-R., Creutz S., Dubois Ph., Teyssie Ph., Jerome R. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 20. P. 7115.
204. Bortel E., Kochanowski A., Kudla S., Witek E. // *J. Macromol. Sci. A.* 1998. V. 35. № 2. P. 401.
205. Puts R.D., Sogah D.Y. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 9. P. 3323.
206. Roland A.I., Stenzel M., Schmidt-Naake G. // *Angew. Makromol. Chem.* 1998. B. 259. № 4553. S. 69.
207. Marestin C., Noel C., Guyot A., Claverie J. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 12. P. 4041.
208. Schmidt-Naake G., Drache M., Taube C. // *Angew. Makromol. Chem.* 1999. B. 265. № 4629. S. 62.
209. Gabaston L.I., Jackson R.A., Armes S.P. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 9. P. 2883.
210. Holderle M., Baumert M., Mulhaupt R. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 11. P. 3420.
211. Kobatake S., Harwood H.J., Quirk R.P., Priddy D.B. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. P. 2555.
212. Hawker C.J., Hedrick J.L. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 8. P. 2993.
213. Frank B., Gast A.P., Russel T.P., Brawn H.R., Hawker C.J. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 22. P. 6531.
214. Scaiano J.C., Connoly T.J., Mohtat N., Pliva C.N. // *Can. J. Chem.* 1997. V. 75. № 1. P. 92.
215. Baumert M., Zimmermann J., Schreble J., Mulhaupt R., Kressler J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 8. P. 2503.
216. Beyou E., Chaumont P., Chauvin F., Devaux C., Zy-dowicz N. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 20. P. 6828.
217. Li I., Howell B.A., Priddy D.B., Smith P.B. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1996. V. 37. № 1. P. 612.
218. Butz S., Hillermann J., Schmidt-Naake G., Kressler J., Thomann R., Heck B., Stuhn B. // *Acta. Polymerica.* 1998. V. 49. P. 693.
219. Listigovers N.A., Georges M.K., Honeyman C.H. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 2. P. 410.
220. Gabaston L.I., Armes S.P., Jackson R.A. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 719.
221. Li I.Q., Howell B.A., Koster R.A., Priddy D.B. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 26. P. 8554.
222. Georges M.K., Hamer G.K., Listigovers N.A. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 25. P. 9087.
223. Benoit D., Grimaldi S., Finet J.P., Yordo P., Fontanille M., Gnanou Y. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 729.
224. Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Russian Polym. News.* 1999. V. 4. № 1. P. 17.
225. Kobatake S., Harwood H.J., Quirk R.P., Priddy D.B. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 2. P. 664.
226. Li I.Q., Howell B.A., Dinnen M.T., Kastl P.E., Lyons J.W., Meuneier D.M., Smith P.B., Priddy D.B. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 18. P. 5194.
227. Kobatake S., Harwood H.J., Quirk R.P., Priddy D.B. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 14. P. 4238.
228. Kobatake S., Harwood H.J., Quirk R.P., Priddy D.B. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 1. P. 10.
229. Li I.Q., Howell B.A. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 762.
230. Gravert D.J., Janda K.D. // *Tetrahedron Lett.* 1998. V. 39. P. 1513.
231. Hawker C.J., Hedrick J.L., Malmstrom E., Trollsas M., Waymouth R.M., Stehling U.M. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 2. P. 412.
232. Weimer M.W., Scherman O.A., Sogah D.Y. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 23. P. 8425.
233. Kobatake S., Harwood H.J., Quirk R.P., Priddy D.B. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 3375.
234. Wang Y., Chen S., Huang J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 8. P. 2480.
235. Yoshida E., Tanimoto S. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 14. P. 4018.
236. Yoshida E., Sugita A. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 20. P. 6422.
237. Yoshida E., Sugita A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 12. P. 2059.
238. Yoshida E., Nakamura M. // *Polym. J.* 1998. V. 30. № 11. P. 915.
239. Stehling U.M., Malmstrom E., Waymouth R.M., Hawker C.J. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 13. P. 4396.
240. Husseman M., Malmstrom E., McNamara M., Mate M., Meccereyes D., Benoit D.G., Hedric J.L., Mansky P., Huang E., Russel T.P., Hawker C.J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 5. P. 1424.
241. Yoshikama S., Machida S., Tsubokawa N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 17. P. 3165.
242. Sogah D.Y., Puts R.D., Trimble A., Sherman O. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 731.
243. Matyjaszewski K., Shigemoto T., Frechet J.M.J., Leduc M. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 12. P. 4167.

244. Leduc M.R., Hawker C.J., Dao J., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 45. P. 11111.
245. Li C., He J., Cao J., Yang Y. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 21. P. 7012.
246. Hawker C.J., Frechet J.M.J., Grubbs R.B., Dao J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 22. P. 10763.
247. Ide N., Fukuda T. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 15. P. 4266.
248. Ide N., Fukuda T. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
249. Abrol S., Kambouris P.A., Looney M.G., Solomon D.H. // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. № 9. P. 755.
250. Weimer M.W., Chen H., Giannelis E.P., Sogah D.Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 1615.
251. Королев Г.В., Марченко А.П. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
252. Wang D., Bi X., Wu Z. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2293.
253. Fischer H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. P. 1885.
254. Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Кочнева И.С. // *Высокомолек. соед. Б.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.
255. Marque S., Le Mercier C., Tordo P., Fischer H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 12. P. 4403.
256. Bon S.A.F., Chambard G., German A.L. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 25. P. 8269.
257. Черникова Е.В., Леонова Е.А., Гарина Е.С., Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. Б.* 2001. Т. 43. № 2. С. 383.
258. Skene W.G., Scaiano J.S., Yap G.P.A. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 10. P. 3536.
259. He J., Li L., Yang Y. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 6. P. 2286.
260. Jousset S., Catala J.-M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 13. P. 4705.
261. Goto A., Tsujii Y., Fukuda T. // *Chem. Lett.* 2000. № 8. P. 788.
262. Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.-P., Tordo P., Gnanou Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 25. P. 5929.
263. Benoit D., Hawker C.J., Huang E.E., Lin Z., Russell T.P. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 5. P. 1505.
264. Grande D., Baskaran S., Baskaran C., Gnanou Y., Chaikof E.L. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 4. P. 1123.
265. Wan X., Tu Y., Zhang D., Zhou Q. // *Chin. J. Polym. Sci.* 1998. V. 16. № 4. P. 377.
266. Yousi Z., Jian L., Rongchuan Z., Jianliang Y., Lizong D., Lansun Z. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 13. P. 4755.
267. Peters E.C., Svec F., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6377.

Reversible Inhibition in Radical Polymerization

M. Yu. Zaremskii and V. B. Golubev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Physicochemical principles of pseudoliving radical polymerization and copolymerization in the mode of reversible inhibition by nitroxides, stable radicals, cobalt(II) complexes, and other compounds; the specific features of the kinetics and mechanism of elementary reaction steps; and conditions for the formation of a narrow molecular-mass distribution of polymers are reviewed. The possibility of using reversible inhibition reactions for macromolecular design is discussed.

Сдано в набор 23.05.2001 г.

Подписано к печати 30.07.2001 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 34.0

Усл. кр.-отт. 11.9 тыс.

Уч.-изд. л. 33.8

Бум. л. 17.0

Тираж 339 экз.

Зак. 2420

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6

Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы