

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

М. Ю. Заремский, Е.В. Черникова

**«Кинетика и механизм образования макромолекул»
Часть 3.**

Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения»

Москва 2024 г.

УДК 66.095.26

Заремский М.Ю., Черникова Е.В. «Кинетика и механизм образования макромолекул. Часть 3». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения». Москва, 2022, 71 с.

Методическое пособие предназначено для углубленного изучения синтеза полимеров в рамках одноименной дисциплины «Кинетика и механизм образования макромолекул» студентами и аспирантами химического факультета МГУ, специализирующимися на кафедре «Высокомолекулярные соединения» (специальность 040501 "Фундаментальная и прикладная химия" и направление подготовки в аспирантуре 040601 "Химические науки", направленность "Высокомолекулярные соединения"). Третья часть пособия посвящена живой и контролируемой полимеризации.

Утверждено методической комиссией кафедры высокомолекулярные соединения.

Оглавление

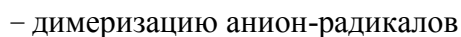
Глава 5. Живая анионная полимеризация.....	5
5.1. Кинетика живой анионной полимеризации.....	7
5.2. ММР полимеров в живой полимеризации. Распределение Пуассона.....	10
5.3. Особенности живой анионной полимеризации различных мономеров.....	13
5.3.1. Полимеризация диенов.....	13
5.3.2. Полимеризация алкил(мет)акрилатов.....	14
5.3.3. Полимеризация акриламидов с переносом протона.....	14
5.4. Современные подходы к осуществлению живой анионной полимеризации.....	15
5.4.1. Замедленная (<i>retarded</i>) полимеризация.....	16
5.4.2. Полимеризация алкил(мет)акрилатов с участием лигандов (<i>ligated</i>).....	16
5.4.3. Полимеризация с переносом группы (<i>group transfer polymerization, GTP</i>).....	17
5.4.4. "Вечная" (<i>immortal</i>) полимеризация.....	19
Глава 6. «Долгоживущая» и живая катионная полимеризация виниловых мономеров.....	20
6.1. Полимеризация винилакиловых эфиров под действием системы HI/I_2	22
6.2. Метод внешнего основания.....	22
6.3. Иниферы в катионной полимеризации.....	24
6.4. Примечание о живой катионной полимеризации с раскрытием цикла.....	25
Глава 7. Специфические особенности ионной и живой ионной сополимеризации.....	26
7.1. Особенности ионной сополимеризации.....	26
7.2. Особенности живой анионной совместной и блок-сополимеризации мономеров разной активности.....	29
Глава 8. Живая радикальная полимеризация и радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи.....	32
8.1. Долгоживущая и безобрывная радикальная полимеризация.....	32
8.2. Радикальная полимеризация с участием инифертеров.....	34
8.3. Радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования.....	35
8.3.1. Кинетика процесса.....	36
8.3.2. Влияние различных факторов на константу равновесия.....	38
8.3.3. ММР продуктов полимеризации в условиях обратимого ингибирования.....	40
8.3.4. Преимущества и недостатки полимеризации по механизму обратимого ингибирования.....	40
8.3.5. Обратимое ингибирование комплексами кобальта.....	41
8.4. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома.....	43
8.4.1. Общие представления о полимеризации с переносом атома.....	43
8.4.2. Особенности кинетики полимеризации с переносом атома.....	45
8.4.3. Элементарные акты полимеризации с переносом атома с участием комплексов меди и факторы на них влияющие.....	45
8.4.4. Полимеризация с переносом атома с участием комплексов рутения и железа.....	50
8.4.5. Достоинства и недостатки метода.....	52
8.4.6. Современные подходы к проведению полимеризации с переносом атома.....	52
8.4.7. Промышленное применение полимеризации с переносом атома.....	55
8.5. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации.....	55
8.5.1. Общие представления о механизме полимеризации.....	56
8.5.2. Эффективность агента обратимой передачи цепи и способы ее оценки.....	57
8.5.3. Кинетика полимеризации.....	61

8.5.4. Особенности практической реализации в синтезе блок-сополимеров	62
8.5.6. Достоинства и недостатки метода	65
8.6. Радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи	66
8.6.1. Полимеризация с переносом атома иода.....	66
8.6.2. Полимеризация с участием селен-, теллур-, сурьма- и висмут-органических соединений.....	67
8.7. Заключение.....	69
Общее заключение к главам 5 – 8.....	71

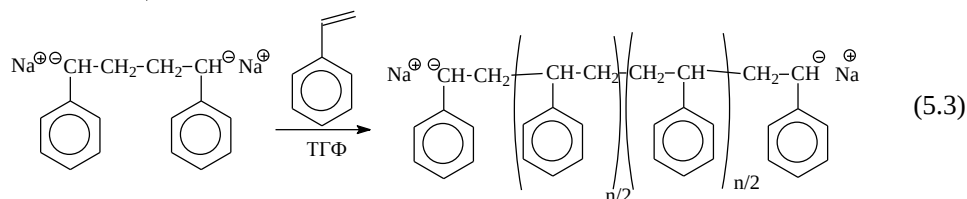
В отличие от истинно живых (т.е. без ограничения цепи) процессов, для реакций с обратимым ограничением цепи IUPAC рекомендует использовать название "полимеризация с обратимой деактивацией цепи". Наряду с этим часто используется термин "контролируемая" полимеризация. Эти термины и будут использованы в настоящем пособии. Термин "псевдоживая" полимеризация, который также применим к данным процессам, уже практически вышел из употребления.

Открытие *живой анионной полимеризации* связывают с именем американского ученого М. Шварца. Следует заметить, что сам Шварц утверждал, что «живущие» полимеры были описаны гораздо раньше: в 1929 г. Циглером и немного позже безобрывную полимеризацию рассматривали Марк, Досталь и Флори. Однако в то время потенциал подобных систем раскрыт не был, и фактически живая полимеризация была открыта заново в 1956 г. По воспоминаниям Шварца, на изучение анионной полимеризации его натолкнули результаты профессора Вейсмана, полученные при исследовании реакций переноса электрона в системе нафталин – фенантрен под действием щелочных металлов. Шварц предположил, что аналогичный перенос электрона на молекулу стирола вызовет образование анион-радикала, который будет инициировать полимеризацию и по радикальному, и по анионному механизму одновременно. Начатые им и его коллегами эксперименты сразу же опровергли это предположение. На самом деле в такой системе в условиях глубокого вакуума и применения тщательно очищенных реагентов образовывался бианион за счет рекомбинации радикальных центров, но самое главное, что анионные центры сохранялись вплоть до исчерпания мономера. Добавление к реакционной смеси в инертной атмосфере новой порции мономера вызывало продолжение полимеризации и рост макромолекул. Такие полимеры Шварц предложил называть «живущими», а саму полимеризацию – «живой». В этом названии отражается два важных аспекта. Во-первых, сохранение активных центров на протяжении всего процесса полимеризации из-за отсутствия реакций ограничений цепи и, во-вторых, возможность поддержания роста цепи путем добавления мономера по мере его исчерпания в ходе полимеризации.

- инициирование с образованием анион-радикала



– рост цепи в 2 конца



В последствии им была разработана специальная установка для исследования кинетики полимеризации. В результате были сформулированы следующие кинетические закономерности данного процесса:

- мгновенное иницирование;
- степень полимеризации полимера определяется соотношением $P_n = q[M]_0/[\text{инициатор}]_0$, где q – степень превращения (конверсия) мономера;
- скорость полимеризации определяется уравнением $w_{\text{пм}} = k_p[\text{инициатор}][M]$.

Линейный рост степени полимеризации с увеличением конверсии является наиболее характерным признаком, отличающим живую полимеризацию от неживой (рис.5.1)

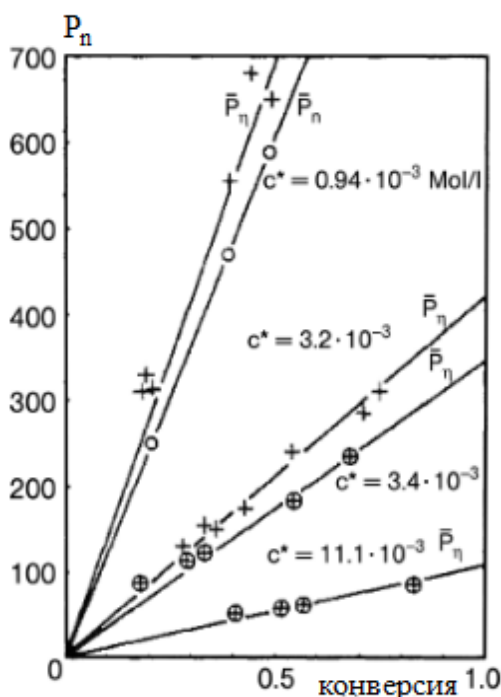
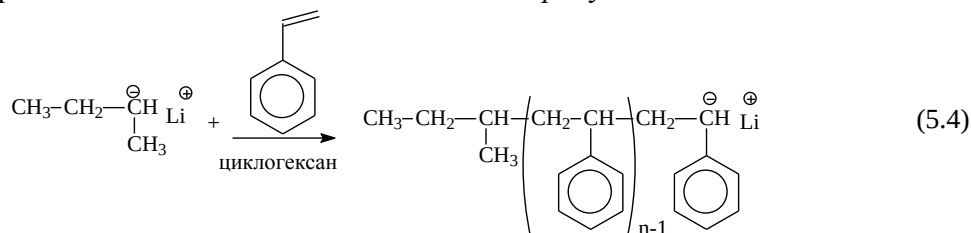


Рисунок 5.1. Зависимость степени полимеризации полистирола от конверсии в ходе живой анионной полимеризации стирола в ТГФ при комнатной температуре. Рисунок взят из оригинальной работы Шварца 1962 г. (c^* – концентрация инициатора, P_n и P_η – среднечисловая и средневязкостная степени полимеризации).

Через 5 лет аналогичные результаты получил Мортон при исследовании полимеризации стирола в циклогексане под действием *втор*-бутиллития:



“Живые” карбанионы легко наблюдать визуально благодаря их яркой окраске (полистирол – оранжевый, полидиены – желтые, поливинипиридины – тёмно-красные) (рис. 5.2)

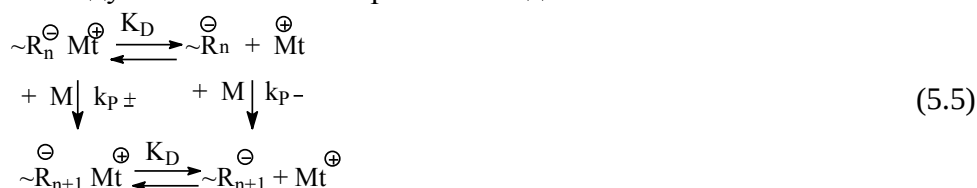


Рисунок 5.2. Окраска живых макроанионов (слева направо) полистирола, полиизопрена и поли-2-винилпиридина.

5.1. Кинетика живой анионной полимеризации

Скорость живой анионной полимеризации существенно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. В полярных растворителях, таких как ТГФ, вся полимеризация успевает пройти менее чем за 1 с. В ароматических углеводородах она протекает медленнее, а в алифатических углеводородах реакция продолжается несколько часов. Это обусловлено тем, что рост цепи происходит как на свободных ионах, так и на ионных парах, причем доля первых возрастает при переходе от неполярных к полярным растворителям.

Рассмотрим реакцию роста цепи на двух типах активных центров, находящихся в равновесии между собой: ионных парах и свободных ионах



Оба типа активных центров ведут полимеризацию со своей константой роста. Между ними существует динамическое равновесие диссоциации, константа которого равна:

$$K_D = \frac{[R_n^\ominus][Mt^\oplus]}{[\sim R_n^\ominus Mt^\oplus]} = \frac{\alpha^2 [R_n^\ominus]_0^2}{(1-\alpha)[R_n^\ominus]_0} \cong \alpha^2 [R_n^\ominus]_0, \quad (5.I)$$

где $\alpha \ll 1$ – степень диссоциации.

В эксперименте, измеряя скорость полимеризации, мы получаем эффективную константу роста цепи:

$$w_{\text{пм}} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p^{\text{эф}} [R_n^\ominus]_0 [M], \quad (5.II)$$

где $[R_n^\ominus]_0$ – суммарная концентрация активных центров, фактически равная концентрации исходного инициатора, а $k_p^{\text{эф}}$ связана с элементарными константами роста выражением:

$$k_p^{\text{эф}} = k_{p\pm}(1-\alpha) + \alpha k_{p-} = k_{p\pm} + \alpha(k_{p-} - k_{p\pm}) = k_{p\pm} + \frac{(k_{p-} - k_{p\pm})\sqrt{K_D}}{\sqrt{[R_n^\ominus]_0}} \quad (5.III)$$

Полученная формула позволяет графически определить значение элементарных констант роста цепи (рис. 5.III). В координатах уравнения (5.III), т.е. $k_p^{\text{эф}} = f([R_n^\ominus]_0^{-1/2})$, получаем линейную зависимость, тангенс угла наклона которой дает значение $(k_{p-} - k_{p\pm})\sqrt{K_D}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат значение $k_{p\pm}$. Величину константы диссоциации K_D ионных пар определяют независимо из электрохимических измерений.

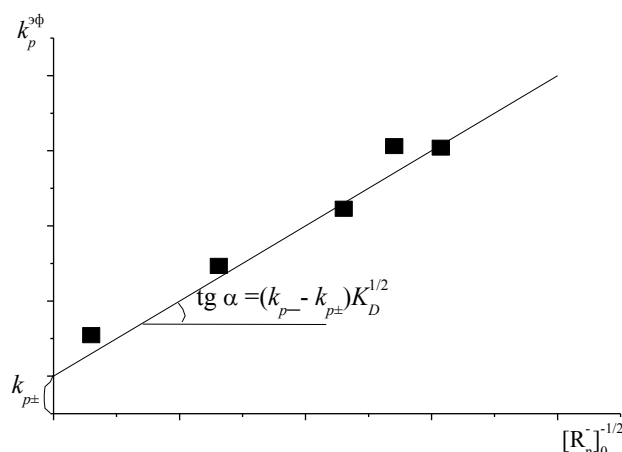


Рисунок 5.3. Определение элементарных констант роста в живой анионной полимеризации в координатах уравнения (5.III).

Основные результаты измерения элементарных констант в анионной полимеризации стирола под действием щелочных металлов представлены в таблице 5.1. Основные выводы этих измерений сводятся к следующему:

- а) В ТГФ k_{p-} на 2-3 порядка больше $k_{p\pm}$;
- б) k_{p-} не зависит от природы растворителя и природы металла;
- в) $k_{p\pm}$ изменяется в ряду металлов $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \geq \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, т.е. падает с увеличением ионного радиуса металла;
- г) в этом же ряду симбатно уменьшается K_D , т.к. ион Li сольватирован сильнее, что способствует разделению зарядов.

Из этих данных можно рассчитать, что при общей концентрации растущих цепей 10^{-3} моль/л концентрация свободных ионов при полимеризации стирола в ТГФ составляет около 1%. Однако именно они дают 89% полимера; а 99% ионных пар обеспечивают образование всего 11% ПС.

Таблица 5.1. Количественные параметры живой анионной полимеризации стирола, инициированной щелочными металлами (25°C).

Mt	ТГФ			Диоксан
	$k_{p\pm}$, л/моль·с	$K_D \times 10^7$ моль/л	k_{p-} , л/моль·с	k_p , л/моль·с
Li	160	2,2	$6.5 \cdot 10^4$	0.94
Na	80	1,5		3.4
K	60-80	0,8		19.8
Rb	50-80	0,1		21.5
Cs	22	0,02		24.5

Для одного и того же противоиона (иона металла) константы скорости роста на ионных парах и константы диссоциации зависят от природы растворителя (табл. 5.2). Эти особенности обусловлены тем, что ионные пары в свою очередь могут быть двух типов, не-сольватированными (контактными) и сольватированными (сольватно-разделенными), а их соотношение зависит от природы растворителя. При этом первые примерно на три порядка

менее активны в полимеризации, чем вторые. Заметим, что в неполярном диоксане, в котором полимеризация идет исключительно на несольватированных ионных парах ряд активности металлов противоположный и рост константы роста симбатен увеличению размера противоиона (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Константы скорости роста стирола на ионных парах с участием натрий-нафталинового комплекса.

растворитель	$K_D \times 10^7$, моль/л	$k_{p\pm}$, л/моль с
диметоксизтан	14	3600
ТГФ	1.5	85
тетрагидропирен	0.002	13
1,4-диоксан	≈ 0	3.4

Интересно, что величины $k_{p\pm}$ в живой анионной полимеризации, за редким исключением, не подчиняются закону Аррениуса. Зависимость $\ln(k_{p\pm}) = f(1/T)$ имеет сложный вид. Так, например, в разобранный выше системе Шварца (стирол – натрий-нафталиновый комплекс) в области от -120 до -75 °С величина $k_{p\pm}$ растет на порядок. В интервале от -75 до 0 °С она падает на полпорядка, а затем опять возрастает. Падение константы $k_{p\pm}$ в промежуточной области вызвано смещением равновесия и переходом активных центров от сольватно-разделенных к контактным ионным парам.

Две главные особенности, установленные в живой анионной полимеризации, справедливы и для любого другого живого процесса с мгновенным иницированием.

(1) Скорость полимеризации описывается уравнением:

$$w_{\text{пм}} = k_p[M][I] \text{ или } -d[M]/dt = k_p[I][M] \text{ (I – инициатор)}$$

После интегрирования последнего выражения получаем

$$\ln([M]_0/[M]_t) = k_p[I]t, \quad (5.IV)$$

Графически это выражение представляет собой прямую с тангенсом угла наклона $k_p[I]$ (рис. 5.4).

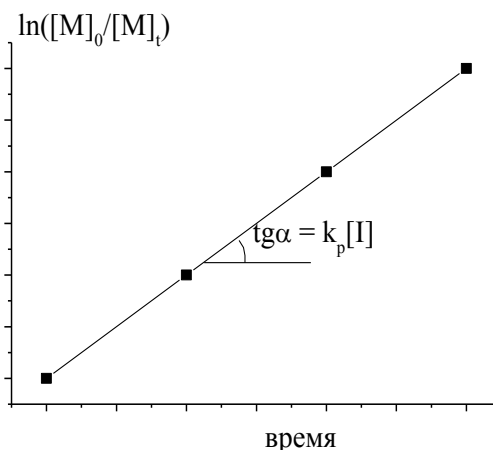


Рисунок 5.4. Кинетическая кривая живой полимеризации в координатах уравнения 5.IV.

Спрявление кинетической кривой полимеризации в координатах уравнения первого порядка (5.IV) свидетельствует о выполнении принципа квазистационарности. В случае живой полимеризации мы впервые сталкиваемся с совершенно иной природой стационарности – стационарностью второго рода. Если в обычной полимеризации (с обрывом цепи) принцип квазистационарности по активным центрам выполнялся за счет выравнивания скорости их зарождения и гибели, то в живой (безобрывной) полимеризации постоянство числа активных центров обеспечивается тем, что все растущие цепи зарождаются одновременно

и их число не меняется до конца полимеризации. В этом случае выполняется тождество концентрации активных центров и концентрации инициатора.

(2) Степень полимеризации подчиняется закону живых цепей:

$$P_n = q[M]_0/[I]_0. \quad (5.V)$$

т.е. она прямо пропорциональна конверсии мономера и соотношению исходных концентраций мономера и инициатора. В предельном случае (при полном превращении мономера) она совпадает с соотношением $[M]_0/[I]_0$.

В области начальных конверсий степень полимеризации прямо пропорциональна времени реакции: $P_n = k_p[M]_0 t$.

5.2. ММР полимеров в живой полимеризации. Распределение Пуассона

Живая анионная (и вообще любая живая) полимеризация отличается и законом формирования ММР продуктов полимеризации.

С математической точки зрения задача описания ММР живых макромолекул эквивалентна статистической задаче определения прохода количества пассажиров в турникетах метро или выручки в кассах супермаркета, разумеется, в предположении, что вероятность прохождения пассажиров через любой турникет и покупателей через любую кассу одинаковая. Хотя конкретная сумма в каждом случае будет различаться, но чем больше будет число "событий", тем более однородным будет результат. Впервые эту задачу решил французский математик С. Пуассон в 1837 г, анализируя число приговоров в уголовных и гражданских делах в парижских судах. С тех пор это распределение получило его имя.

Применительно к задаче расчета ММР живой полимеризации, "число пассажиров" или "число приговоров" эквивалентно числу актов роста макромолекулы, т.е. ее степени полимеризации.

Рассмотрим процесс, который включает только две элементарные стадии – иницирование и рост цепи, причем иницирование происходит "мгновенно" по сравнению с ростом цепи: $k_i[A^-][M] \gg k_p[R^-][M]$ или $k_i \gg k_p$.

В этих условиях соблюдается стационарность по общей концентрации активных центров, т.е.

$$\sum_{i=1}^{\infty} [R_i^-] = [I]_0 = const, \quad (5.VI)$$

но не выполняется условие стационарности для активных центров каждой степени полимеризации, т.е. $d[R_i^-]/dt \neq 0$.

Обозначим $N_1, N_2 \dots N_i$ – концентрацию молекул со степенью полимеризации 1... i-1 соответственно. Для молекул с разной степенью полимеризации получаем следующую систему дифференциальных уравнений (5.7):

$$dN_2/dt = k_p[M] (N_1 - N_2) \quad (5.VII)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$dN_i/dt = k_p[M] (N_{i-1} - N_i)$$

Введем новую переменную v :

$$dv \equiv \frac{dN}{N_0}$$

С учетом новой переменной v система дифференциальных уравнений (5.VII) принимает следующий вид:

$$dN_1 = -N_1 dv$$

$$dN_2 = (N_1 - N_2) dv$$

$$\dots\dots\dots$$

$$dN_i = (N_{i-1} - N_i) dv$$

Последовательно интегрируя эту систему уравнений, получаем, для $i=1$

$$N_1 = N_0 \exp(-v),$$

далее для $i=2$

$$N_2 = v N_0 \exp(-v),$$

и для произвольного i

$$N_i = N_0 \frac{v^{i-1} \exp(-v)}{(i-1)!}$$

Откуда для числовой доли n_i растущих цепей с числом звеньев i имеем:

$$n_i = N_i/N_0 = N_0 \frac{v^{i-1} \exp(-v)}{(i-1)!} \quad (5.VIII)$$

Последнее соотношение представляет собой числовую функцию распределения Пуассона.

Молекулярная масса молекул с i -ой степенью полимеризации равна: $M_i = (i+1)m_0$, где m_0 – молекулярная масса звена.

Весовая доля молекул с i -ой степенью полимеризации по определению равна отношению веса молекул i -ой степени полимеризации к весу всех молекул:

$$w_i = \frac{m_0(i+1)N_i}{m_0 \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)N_i} = \frac{(i+1)n_i}{(v+1)}$$

или после подстановки выражения числовой доли имеем:

$$w_i = \frac{v}{v+1} \frac{v^{(i-2)}}{(i-1)!} \exp(-v). \quad (5.IX)$$

Для Пуассоновского распределения выражения для среднечисловой степени полимеризации P_n и молекулярной массы M_n имеют следующий вид:

$$P_n = v + 1 \text{ и } M_n = m_0(v + 1) \quad (5.X)$$

Эти выражения впервые получил Флори. Параметр v по физическому смыслу представляет собой количество усреднений случайной величины. В живой полимеризации v отвечает средней степени полимеризации живых цепей. В формуле Флори P_n и v отличаются на единицу, так как первое звено мономера входит в макромолекулу не по реакции роста цепи, а по реакции инициирования. Средневесовая степень полимеризации равна:

$$P_w = v + 1 + v/(v+1) \quad (5.XI)$$

а средневесовая ММ, M_w соответственно:

$$M_w = m_0[v + 1 + v/(v+1)]$$

Их отношение, характеризующее ширину ММР, равно

$$\bar{D} = M_w/M_n = 1 + \frac{v}{(1+v)^2} \cong 1 + \frac{1}{v} \quad (5.XII)$$

Чем больше величина P_n , тем уже ММР, поскольку в каждом акте роста происходит усреднение ММР макромолекул. Числовое и весовое распределения при разных значениях v приведены на рис. 5.5.

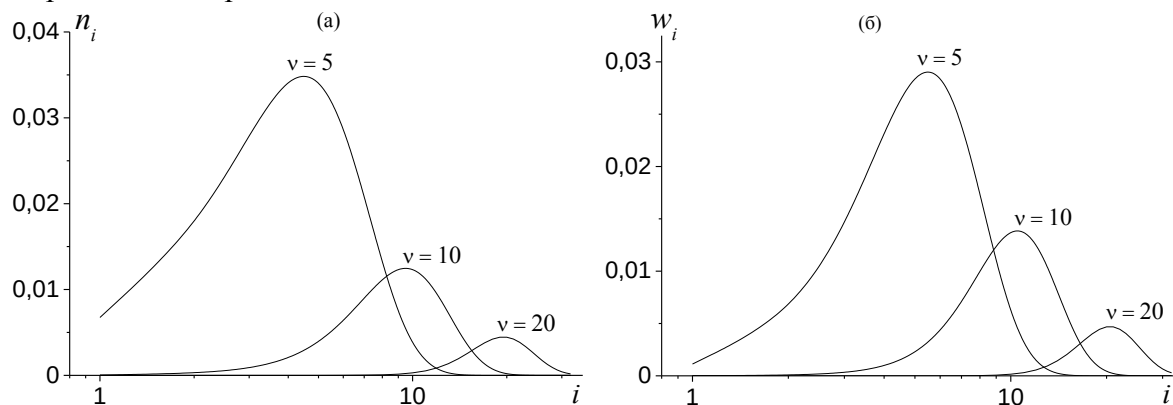


Рисунок 5.5. Числовая (слева) и весовая (справа) функция Пуассоновского распределения макромолекул по длине цепи i при $v = 5, 10$ и 20 .

Выражение (5.XII) справедливо и для ММР полимеров в полимеризации с обратной деактивацией цепи. В этом случае v является числом "ступенек", из которых складывается макромолекула (см. ниже). Для мономолекулярного обрыва в ионной полимеризации или для бимолекулярного обрыва путем диспропорционирования в радикальной полимеризации, когда ММР макромолекул совпадает с ММР растущих цепей, $v = 1$, и коэффициент $\bar{D}$ равен 2. При обрыве радикалов роста путем рекомбинации, при котором макромолекула складывается путем объединения двух радикалов, $v = 2$ и коэффициент $\bar{D}$ равен 1,5.

В живой полимеризации число "ступенек", как мы уже отмечали, совпадает со степенью полимеризации.

Согласно формуле (5.XII) уже по достижении степени полимеризации 10, коэффициент полидисперсности полимера в живой полимеризации должен быть меньше 1.1. На практике обычно наблюдается более широкое ММР живых полимеров. Причины уширения ММР включают:

1) медленное иницирование;

Если $k_i < k_p$, то рост цепей стартует неодновременно, в этом случае $M_w/M_n \leq 1.33$. При невысокой и постоянной скорости иницирования имеем прямоугольную функцию ММР с постоянно движущейся в области больших M правой границей;

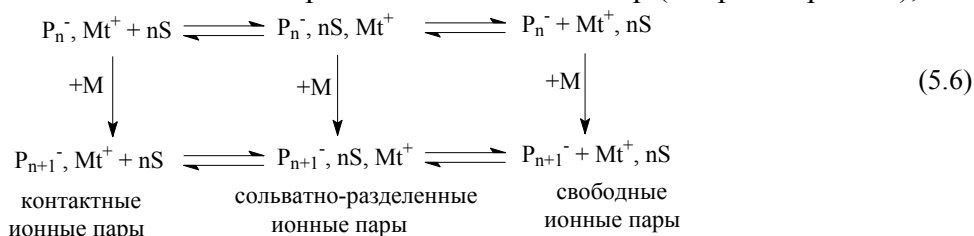
2) плохое перемешивание;

Следствием недостаточного перемешивания является отличие локальной концентрации мономера около активного центра от средней по объему, что ведет к изменению скорости роста цепей.

3) обратимость реакции роста (деполимеризация);

Главным образом это относится к полимеризации циклических мономеров.

4) наличие различных типов активных центров в ионной полимеризации – свободных ионов, контактных и сольватно-разделенных ионных пар (S – растворитель);



Это основная причина уширения ММР в живой ионной полимеризации. В результате справедливо следующее выражение:

$$D = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{k_{p+}}{\alpha k_{p-}} \quad (5.XIII)$$

Степень диссоциации ионных пар даже в полярных растворителях невелика, например, в разобранный выше примере Шварца она составляет около 1 %. Это приводит к повышению коэффициента D в живой анионной полимеризации до 1.2–1.3. Поскольку разница в константах роста на свободных ионах и ионных парах в анионной полимеризации намного меньше, чем в катионной, то в первом случае ширина ММР значительно уже, чем во втором.

5) медленное установление равновесия между различными типами активных центров;

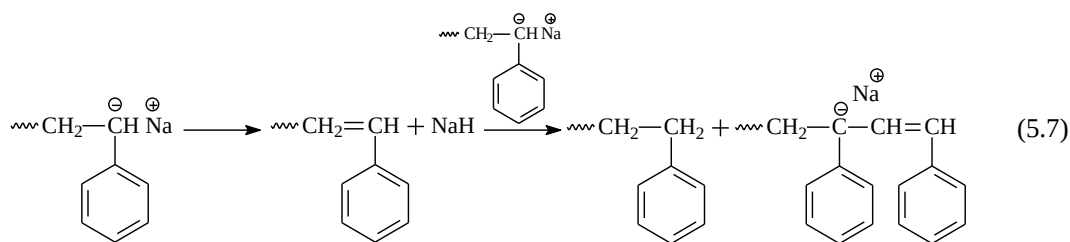
Обычно указанное равновесие достаточно динамично, поэтому одна и та же макромолекула за время роста "успевает" побывать и в виде свободных ионов, и в виде ионной пары. Но если это не так, то ММР уширяется согласно уравнению

$$D = \frac{M_w}{M_n} \approx 1 + \frac{2b}{P_n} \quad (5.XIV)$$

где b – коэффициент, показывающий, сколько актов роста приходится между двумя актами ионного обмена. Пуассоновское распределение возможно только при $b \ll P_n$. Не трудно посчитать, что если переход ионная пара $\leftrightarrow$ свободные ионы происходит за время роста макромолекулы всего 1 раз ($b = P_n/2$), коэффициент D возрастает до 2. При $b > P_n$ ММР продуктов живой полимеризации становится бимодальным.

6) изомеризация/ перегруппировка активного центра.

Эта реакция является основной реакцией ограничения цепи в живой анионной полимеризации. Механизм и скорость этой реакции для каждого мономера специфичны. При полимеризации стирола ее роль пренебрежимо мала. Она приводит к образованию аллильного аниона:



Напротив, при полимеризации алкил(мет)акрилатов при умеренных и высоких температурах внутримолекулярная циклизация приводит к почти полной гибели цепей (см. ниже).

Представление о реальной полидисперсности полистирола в живой анионной полимеризации дает таблица 5.3.

Таблица 5.3. Молекулярно-массовые характеристики полистирола, полученного живой анионной полимеризацией в ТГФ при -78°C .

инициатор	$M_n \times 10^{-3}$ (теор)	$M_n \times 10^{-3}$ (эксп)	M_w/M_n
втор-бутил лития	9.4	9.8	1.04
	14	16	1.06
	25	25	1.04
кумил калия	5.1	5.1	1.09

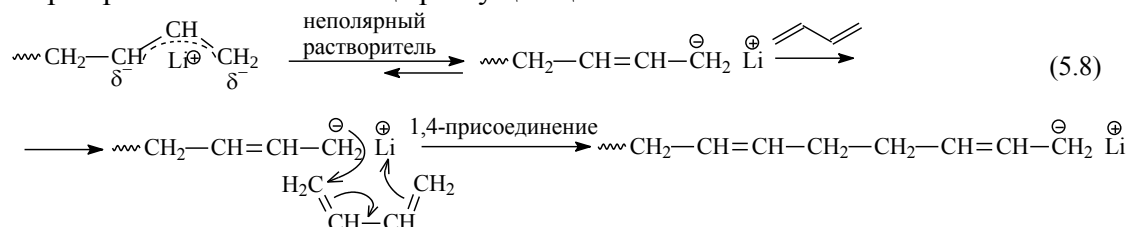
Подытожим основные черты живой полимеризации:

1. Время полимеризации совпадает со временем жизни одной молекулы.
2. После полного исчерпания мономера, рост цепей продолжается при введении свежих порций мономера.
3. P_n линейно возрастает с конверсией мономера и зависит от мольного соотношения концентраций мономера и инициатора.
4. Узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n \leq 1.2$).
5. Число активных центров сохраняется строго постоянным в ходе реакции. Скорость полимеризации подчиняется закону первого порядка в отношении мономера.
6. Широкие возможности макромолекулярного дизайна. (Возможность получения полимеров с контролируемым количеством концевых функциональных групп, блок-сополимеров, звездообразных и др.)

5.3. Особенности живой анионной полимеризации различных мономеров

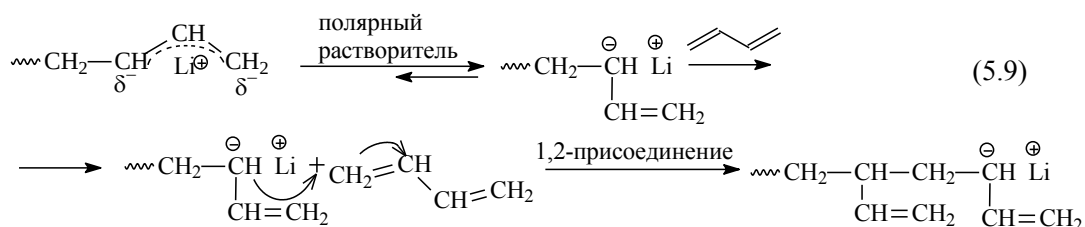
5.3.1. Полимеризация диенов

Живой анионной полимеризации диенов присущи все описанные выше черты. Специфика заключается в региоселективности процесса. В неполярных средах при низких температурах под действием алкил-лития идет строго 1,4-присоединение за счет координации мономера противоионом на конце растущей цепи:



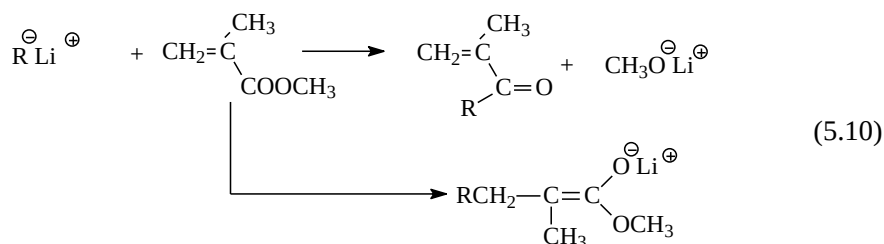
При повышении температуры концевой комплекс разрушается, и появляется вероятность 1,2-присоединения (при комнатной температуре она достигает 8%).

При полимеризации в полярных средах растворитель полностью оккупирует координационные центры лития и блокирует присоединение мономера по концевой CH_2 -группе. В результате присоединение идет по γ - CH -группе и образуется полибутадиен, содержащий до 99% 1,2-звеньев:

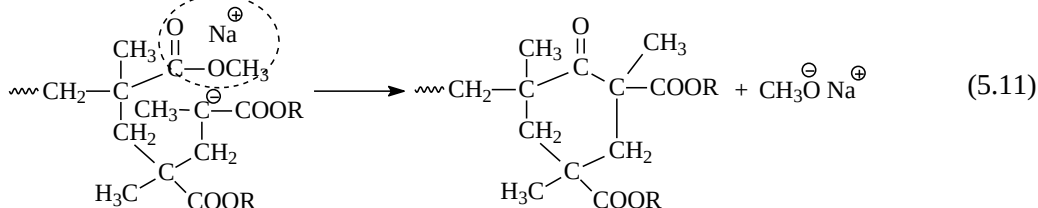


5.3.2. Полимеризация алкил(мет)акрилатов

Осуществить живую анионную полимеризацию алкилакрилатов и метакрилатов очень сложно. Этому препятствуют ряд причин. Во-первых, у алкил(мет)акрилатов нуклеофильная атака возможна по двум позициям – по $C=C$ и по $C=O$ связи. Во-вторых, активные противоионы вступают в реакцию деалкоксилирования мономера (с образованием винилкетона). Поэтому для иницирования анионной полимеризации непригодны соединения лития:



И в качестве инициаторов используют менее активные (соответственно, более селективные в атаке по виниловой группе) производные Cs, K и Na. Но даже в этом случае полимеризация идет не по живому механизму с низким выходом, и образуется полимер с широким ММР. Основная причина нарушения живого роста цепи – внутримолекулярная циклизация концевой карбаниона:

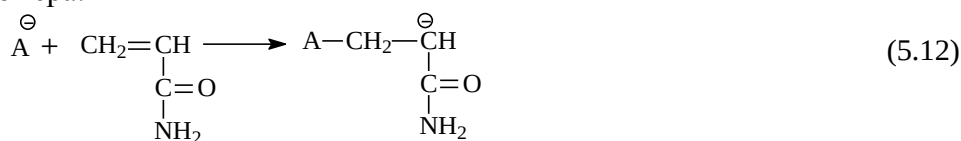


Живой рост цепи (мет)акрилатов возможен только при низких температурах (менее -60°C) и в полярных растворителях. Однако, даже при таких условиях контроль ММ полимеров значительно хуже, чем при анионной полимеризации диенов и стирола. Поэтому живую анионную полимеризацию алкил(мет)акрилатов осуществляют принципиально иными способами (см. ниже).

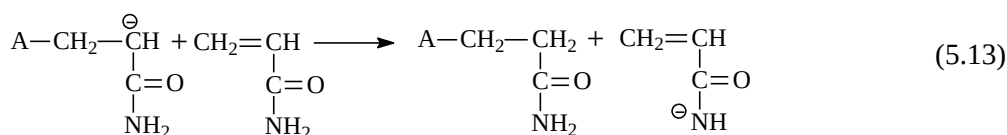
5.3.3. Полимеризация акриламидов с переносом протона

Живая анионная полимеризация (мет)акриламидов приводит не к карбоцепному полимеру, а к полиамиду, т.е. к образованию гетероцепного полимера. Гидролиз образующегося полиакриламида идет до 3-аминопропионовой кислоты. Рассмотрим возможный механизм такой реакции. Реакцию ведут под действием сильных оснований Na, LiR, MtOR (R – алкил).

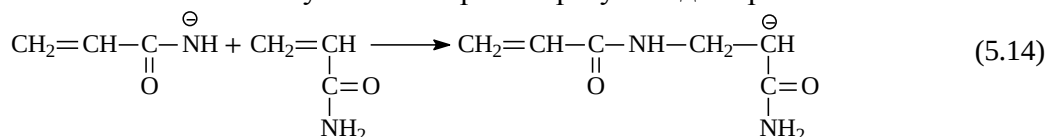
1) На первой стадии иницирующий нуклеофильный центр присоединяется по двойной связи мономера:



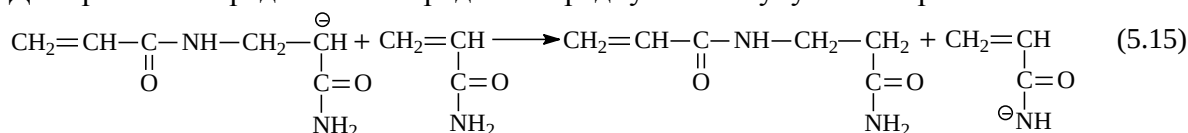
2) Далее идет передача цепи на мономер и образование нового активного центра:



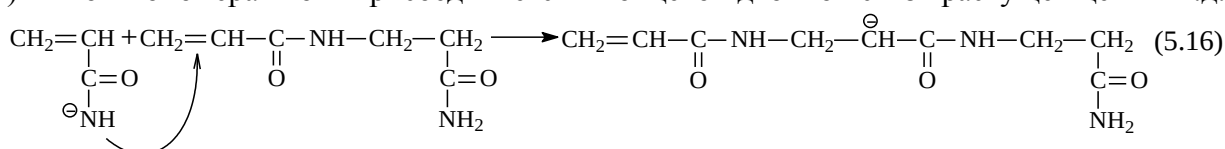
3) После чего происходит первичный акт роста цепи: анион мономера присоединяется по двойной связи к новой молекуле мономера и образуется димер:



4) Димер-анион передает свой заряд на очередную молекулу мономера:



5) Анион мономера вновь присоединяется к концевой двойной связи растущей цепи и т.д.:



Отличительная особенность такой полимеризации — отсутствие на конце цепи активного центра, несущего заряд. "Активным центром" в цепи становится не анион, а двойная связь, которая регенерируется на конце цепи после каждого акта роста. Рост цепи происходит медленно. Такой тип полимеризации получил название **полимеризации с переносом протона**.

Молекулярные массы продуктов постепенно нарастают в ходе полимеризации (табл. 5.4). Однако живой механизм полимеризации присущ только первичным (мет)акриламидам (акриламиду и метакриламиду). Для вторичных амидов (N-изопропилакриламида) живой рост цепи прекращается на стадии олигомеров. Третичные (мет)акриламиды, такие как N,N-диметилакриламид, не содержащие подвижных протонов, полимеризуются по обычному механизму виниловой полимеризации.

Таблица 5.4. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных анионной полимеризацией (мет)акриламидов на предельных конверсиях. Инициатор *t*-BuOLi.

мономер	P_n (теор)	P_n (эксп)	доля амидных связей ($-C(=O)-NH-$) в основной цепи
акриламид	13	13	0.78
	23	22	
	58	57	
	65	58	
метакриламид	37	35	0.62
N-изопропилакриламид	10	9.1	0.4
	15	7.6	
	20	7.4	
	30	7.1	
	40	6.6	

5.4. Современные подходы к осуществлению живой анионной полимеризации

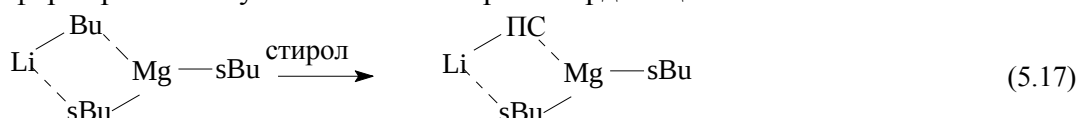
При всех достоинствах живой анионной полимеризации у ее первоначального "Шварцевского" варианта есть существенный недостаток, который не дает ей стать средством контролируемого синтеза полимеров с заданной ММ и узким ММР. Отсутствие обрыва и мгновенное иницирование приводят к тому, что весь процесс успевает пройти за

доли секунды (в разобранный выше примере Шварца продолжительность полимеризации составляет всего 0.7 – 0.8 с). Обеспечить все условия для такого процесса (с мгновенным перемешиванием, термостатированием полимеризата и выделением продуктов) экспериментально даже в лабораторной работе очень сложно, а в промышленной технологии – нереально. Поэтому с самого открытия живой анионной полимеризации стали разрабатывать способы ее "адаптации" к контролируемому синтезу полимеров.

Один из таких подходов упомянут выше – полимеризация в неполярных средах. При этих условиях продолжительность полимеризации увеличивается до нескольких часов. Однако и у этого метода есть существенный недостаток – в неполярных растворах происходит ассоциация растущих макромолекул, что вызывает возрастание вязкости на порядок.

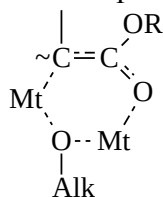
5.4.1. Замедленная (retarded) полимеризация.

С целью замедлить живую анионную полимеризацию, и тем самым упростить контроль ММ полимеров применяют различные способы, основанные на создании μ -комплексов (т.е. мостиковых) с концевыми карбанионами. μ -Комплексы образуются при использовании пар алкиллитий/кислота Льюиса (алкилалюминий, алкилцинк, алкилмагний, алкоголяты лития). Например, реакция с участием магниорганических соединений идет с формированием устойчивого четырех координационного комплекса:

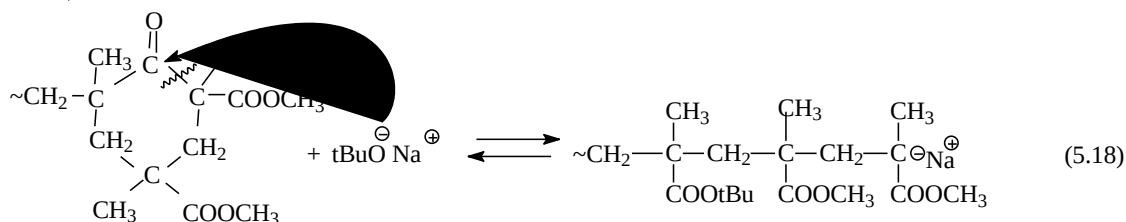


Это значительно стабилизирует активные центры, в результате снижается скорость полимеризации и уменьшается вероятность побочных реакций. Чем выше соотношение кислота Льюиса/алкиллитий, тем ниже скорость процесса. Обычно кислоту Льюиса добавляют в количестве 0.8–10 частей от инициатора.

Такой подход в настоящее время активно применяется в промышленности (Dow, Mitsubishi, Phillips, BASF и др.) для синтеза блок-сополимеров стирола с диенами различного строения. В этих целях используют пары BuLi/*n*-Bu₂Mg или *втор*-Bu₂Mg, BuLi/BuMgOPh, BuLi/*изо*-Bu₃Al, BuLi/Et₂AlOEt. Для реализации живой анионной полимеризации (мет)акрилатов активно применяют алкил- или еноляты лития в сочетании с алкоголятом (алкоксидом) щелочных металлов. В этом случае на конце растущей цепи формируется устойчивый шестичленный циклический комплекс с макроанионами (мет)акрилатов, что препятствует протеканию реакции деалкоксилирования:



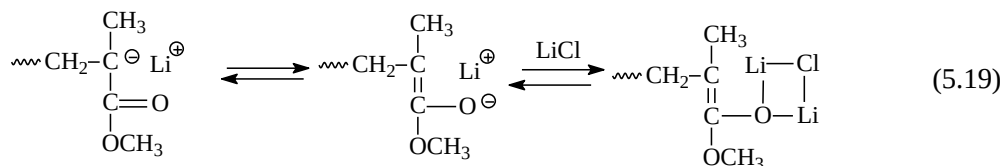
Кроме того, алкоксид металла делает обратимой концевую внутримолекулярную циклизацию:



5.4.2. Полимеризация алкил(мет)акрилатов с участием лигандов (ligated)

Известны два типа лигандов, применяемых в живой анионной полимеризации. Лиганды σ -типа (криптанты, краун-эфиры, третичные диамины, такие как тетраметилэтилен-

диамин) обеспечивают живой механизм полимеризации (мет)акрилатов за счет специфической сольватации противоионов, которая препятствует протеканию концевой циклизации активных центров. В тех же целях используют соли лития (главным образом LiCl), преимущественно для полимеризации (мет)акрилатов. Соли лития образуют μ -комплексы различной стехиометрии с концевыми енолятными анионами, что также препятствует внутримолекулярной циклизации:



Основное отличие в действии кислот Льюиса и лигандов состоит в том, что первые понижают скорость полимеризации на несколько порядков, но при этом уширяют ММР полимера, а вторые – слабо влияют на скорость полимеризации, но зато сильно сужают ММР ($M_w/M_n = 3.6$ и 1.2 в присутствии и отсутствие LiCl (рис. 5.6).

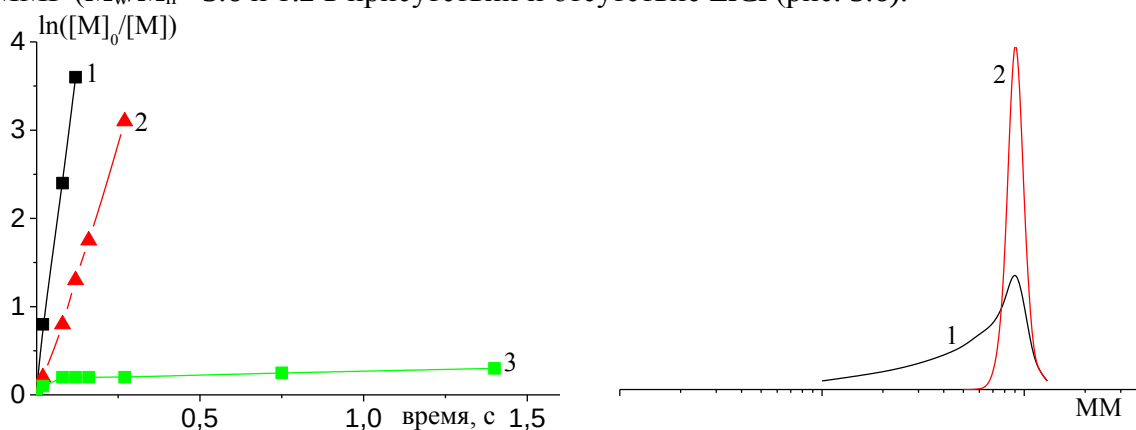
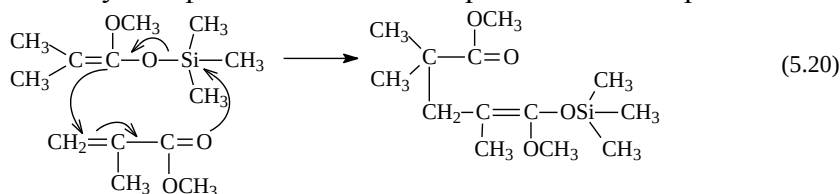


Рисунок 5.6. Кинетические кривые анионной полимеризации *трет*-бутилакрилата, инициированной *трет*-бутил- α -литийизобутиратом в ТГФ при 20°C (слева) и кривые ММР продукта полимеризации (справа). В отсутствие добавок (1), в присутствии LiCl (2) и *трет*-бутоксид лития (3).

5.4.3. Полимеризация с переносом группы (group transfer polymerization, GTP)

Кардинально решить проблему контролируемого синтеза ПММА и других метакриловых полимеров удалось после открытия Вебстером (фирма Du Pont) полимеризации с переносом группы в 1983 г. Основная идея предложенного способа состояла в замене необратимой циклизации концевых групп на оживляемую с участием триметилсилильной группы. В качестве инициатора используется неионогенный силилкетенацеталь, который под действием ионогенного нуклеофильного катализатора ковалентно присоединяется к ММА:



При этом происходит координация с образованием восьмичленного цикла, раскрытие связи О–Si инициатора и связи C=C мономера, затем перенос группы Si(CH₃)₃ на конец цепи. Далее происходит рост цепи, в котором мономер координируется с концевой группой полимера:

- нетоксичность;
- незагрязненность полимера остатками металлов.

К недостаткам процесса относятся:

- очень узкий круг мономеров;
- высокая чувствительность к протонным примесям;
- дороговизна инициаторов и катализаторов, т.е. высокая стоимость полимера.

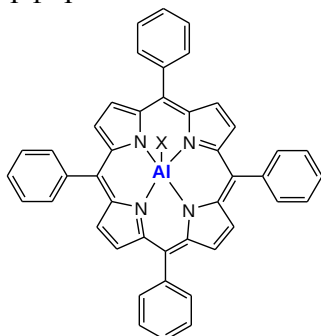
Полимеризации с переносом группы является основным методом контролируемого синтеза ПММА с узким ММР на сегодняшний момент (табл. 5.5). Это процесс нашел также промышленное применение в контролируемом синтезе амфифильных блок-сополимеров на основе ПММА.

Таблица 5.5. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного живой анионной полимеризацией с переносом группы.

катализатор	растворитель	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
$t\text{-(C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$	ТГФ	62.0	1.15
$n\text{-(C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$	ТГФ	17.5	1.14
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SHF}_2$	ТГФ	10.0	1.17
		4.1	1.06
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SN}_3$	CH_3CN	3.0	1.03

5.4.4. "Вечная" (immortal) полимеризация

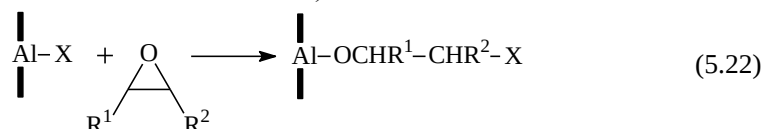
Этот метод живой анионной полимеризации с раскрытием цикла эпоксидов, лактонов и лактидов был предложен японским ученым Inoue в 1987 г. В качестве инициаторов используют порфирилаты алюминия общей формулы



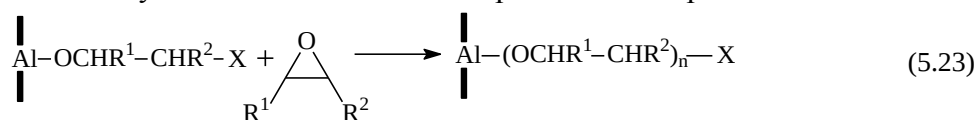
, где X – Alk, Cl, OAlk, OAr, OCOR, SR

Полимеризация протекает в мягких условиях, при комнатной температуре. Протонные соединения – вода, спирты, минеральные и органические кислоты не ингибируют полимеризацию. Процесс имеет основные признаки живого механизма – линейный рост M_n с конверсией и узкое ММР полимера.

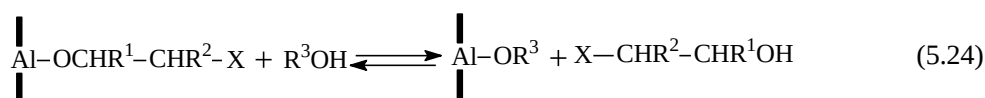
Инициирование происходит путем внедрения мономера по связи Al–X (порфириновый каркас на схеме обозначен линиями):



Рост цепи осуществляется за счет внедрения мономера по связи Al–O:



Если в систему добавить протонное соединение, то оно вступает в реакцию передачи цепи:



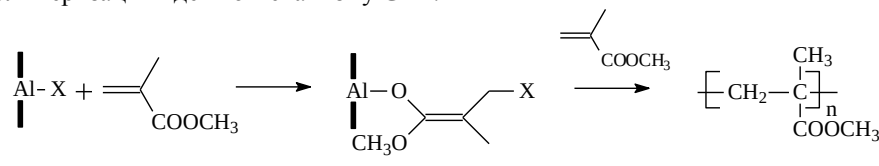
В результате начинается рост новой цепи на порфирилате алюминия, а цепь, оторвавшаяся от порфирилата, переходит в "спящее" состояние. В дальнейшем полимеризация протекает путем периодического обмена растущих и спящих цепей, так что все молекулы поочередно продолжают свой рост на комплексе алюминия. Поскольку протонные соединения не являются агентами обрыва цепи в этом процессе, то Иноуэ назвал его "вечным", в отличие от других видов живой анионной полимеризации, в которых протонные соединения вызывают обрыв цепи. Строго говоря, по своему механизму "вечная" полимеризация представляет собой **процесс с обратимой деактивацией** (передачей) **цепи**. Протонные соединения в этом процессе, хотя и не ингибируют реакцию, но как агенты передачи цепи значительно снижают ММ полимера (табл. 5.6).

Таблица 5.6. Молекулярно-массовые характеристики продуктов "вечной" полимеризации эпоксидов в присутствии метанола.

мономер	[мономер]/ [инициатор]	[метанол]/ [инициатор]	время, ч	конверсия, %	M _n	M _w /M _n	N*
этиленоксид	200	9	48	100	700	1.05	13
пропиленоксид	200	9	48	100	1300	1.08	9
бутенксид	200	9	96	100	1200	1.1	12
эпихлоргидрин	200	9	48	100	1500	1.04	12

*N – число молекул полимера на 1 молекулу инициатора.

Интересно, что MMA под действием алюминий–порфиринового комплекса превращается в кетенацеталь, и далее полимеризация идет по механизму GTP:



где X= Me, SPr

ММ полимера достигает 10⁶ при коэффициенте полидисперсности 1.2. Кстати, эта реакция служит аргументом в пользу диссоциативного механизма живой полимеризации MMA.

Глава 6. «Долгоживущая» и живая катионная полимеризация виниловых мономеров.

Осуществить живую катионную полимеризацию намного сложнее, чем анионную. Основная причина кроется в неизбежной передаче цепи на мономер. Эта реакция обусловлена повышенной кислотностью β-протонов концевой звена макрокатиона и высокой нуклеофильностью катионных мономеров. Для устранения этой причины были предложены различные варианты стабилизации активных центров.

Ранее мы говорили (см. главу 3), что в катионной полимеризации циклических мономеров активность макрокатионов мала, вероятность реакций ограничения цепи также мала, и это приводит к реализации "долгоживущей" полимеризации. Термин "долгоживущая" полимеризация подразумевает рост ММ полимера по ходу процесса, подобно тому, как это наблюдается в живых системах. Однако, в отличие от "истинно" живой полимери-

зации, реакции ограничения цепи полностью исключить не удастся. Кроме того, в долгоживущей (как и в обычной) катионной полимеризации не выполняется условие мгновенного иницирования. В результате рост ММ затухает к концу полимеризации, а величина M_w/M_n не бывает меньше 1.2 (обычно ~ 1.5). Типичная зависимость M_n от конверсии мономера в долгоживущей полимеризации приведена на рис. 6.1.

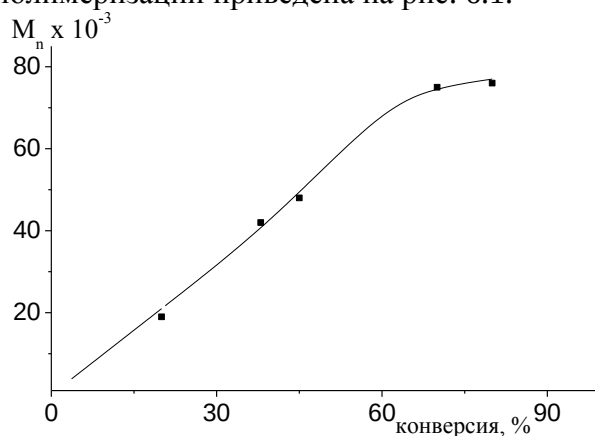
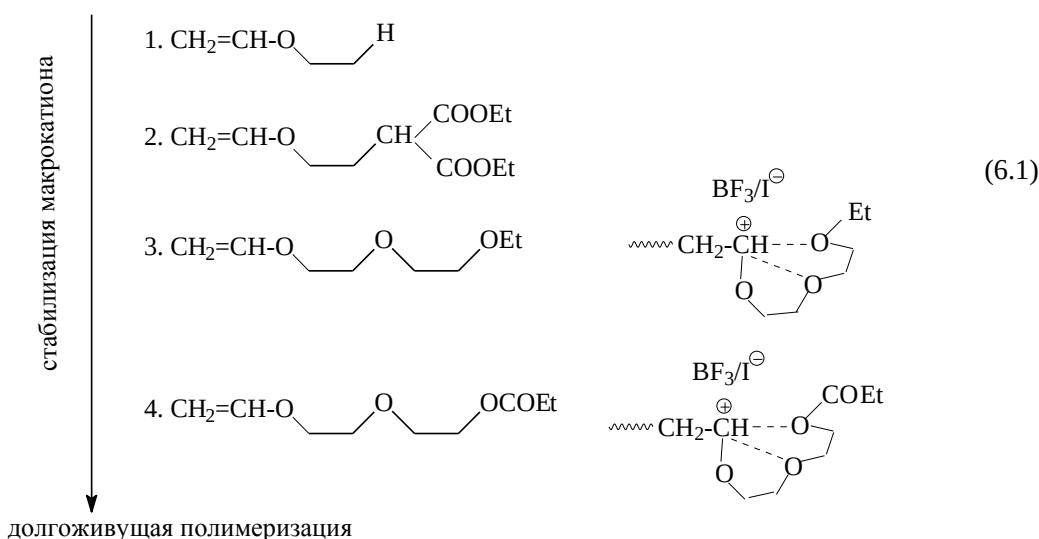


Рисунок 6.1. Зависимость M_n полимера от конверсии в долгоживущей катионной полимеризации.

Долгоживущая катионная полимеризация возможна и при полимеризации виниловых мономеров. Ее возможность обусловлена фактом внутренней (внутримолекулярной) стабилизации макрокатиона, например, у некоторых виниловых эфиров. Так, в серии из четырех мономеров ряда простых виниловых эфиров с различной эфирной группировкой можно проследить переход от обычной к долгоживущей катионной полимеризации:

неживая полимеризация

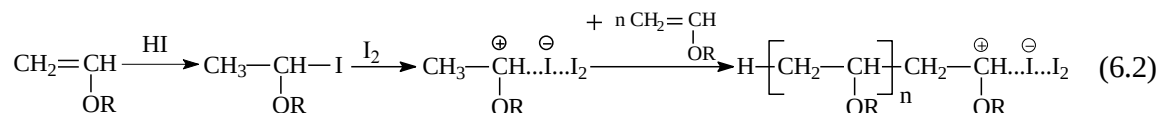


При переходе от мономера (1) к мономеру (4) появляется и возрастает внутренняя стабилизация карбокатиона за счет акцептирования электронов атомов кислорода в заместителе. В результате при полимеризации двух первых мономеров идет обычная катионная полимеризация с образованием полимера с широким ММР ($M_w/M_n \sim 2$). Напротив, для мономеров (3) и (4) наблюдается конверсионный рост ММ и формирование полимера с узким ММР.

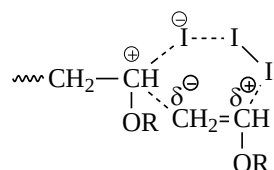
Долгоживущая катионная полимеризация была обнаружена и при полимеризации производных стирола, например, *n*-метоксистирола и *n*-метилстирола под действием системы HI/I_2 .

6.1. Полимеризация винилакиловых эфиров под действием системы HI/I₂

Первый опыт живой катионной полимеризации был проведен японскими учеными Савамото и Хигашимурой и получил название метода подбора нуклеофильности противоиона. Живой механизм был обнаружен при полимеризации алкилвиниловых эфиров под действием эквимольной смеси HI/I₂ в *n*-гексане при –15° С. Кислота HI была использована для повышения скорости инициирования полимеризации, а добавка в реакционную систему третьего компонента сильного акцептора – I₂, позволила перевести полимеризацию в режим “живых” цепей:



Согласно гипотезе Матиашевского, у растущего конца цепи образуется шестичленный переходный комплекс, включающий карбокатион, противоион I₃[–] и присоединяющуюся молекулу мономера:



Образование такого комплекса значительно снижает нуклеофильность противоиона, что и повышает стабильность растущего карбокатиона. При этом были установлены типичные особенности полимеризации, доказывающие ее живой механизм:

- линейный рост M_n с конверсией;
- синтез блок-сополимеров;
- пропорциональность M_n концентрации мономера и обратной концентрации инициатора (HI);
- $M_w/M_n = 1.04 - 1.1$ (табл. 6.1);
- независимость ММ от концентрации иода.

Таблица 6.1. ММ-характеристики поливинилизобутилового эфира, полученного с системой HI/I₂ в гексане при –15 °С

конверсия, %	P_n	M_w/M_n
58	22	1.06
72	55	1.04
200 (добавление новой порции мономера)	152	1.06

Указанные закономерности живых цепей при полимеризации с участием системы HI/I₂ были продемонстрированы для других мономеров ряда алкилвиниловых эфиров CH₂=CH-OR, где R – Me, Et, Bu, Oct, гексадецил и др. для реакций в неполярных (гексан, толуол) или умеренно полярных (метиленхлорид) растворителях.

Были открыты также другие системы, позволяющие изменить нуклеофильность противоиона и осуществить живую катионную полимеризацию виниловых простых эфиров: HI/ZnX₂; HI/SnX₄ (X = I, Br, Cl); HX/NR₄ (R: Alk, X = ClO₄, PF₆, BF₄ и др.). Однако широкого применения описанный способ не нашел.

6.2. Метод внешнего основания

Второй, более универсальный, способ осуществления живой катионной полимеризации получил название метода внешнего основания. Известно, что полимеризация винилизобутилового эфира, иницированная уксусной кислотой в присутствии диэтилалюминийхлорида идет быстро и неконтролируемо; предельная конверсия достигается в процессе

приготовления реакционной смеси. Однако при добавлении 1,4-диоксана, этилацетата, диметилпиридина и др. оснований Льюиса скорость полимеризации резко понижается, и реакция переходит в режим живых цепей, с образованием полимера с узким ММР ($M_w/M_n = 1.05$) (рис. 6.2.). Основание Льюиса в этом эксперименте выполняет роль агента, стабилизирующего активный центр:

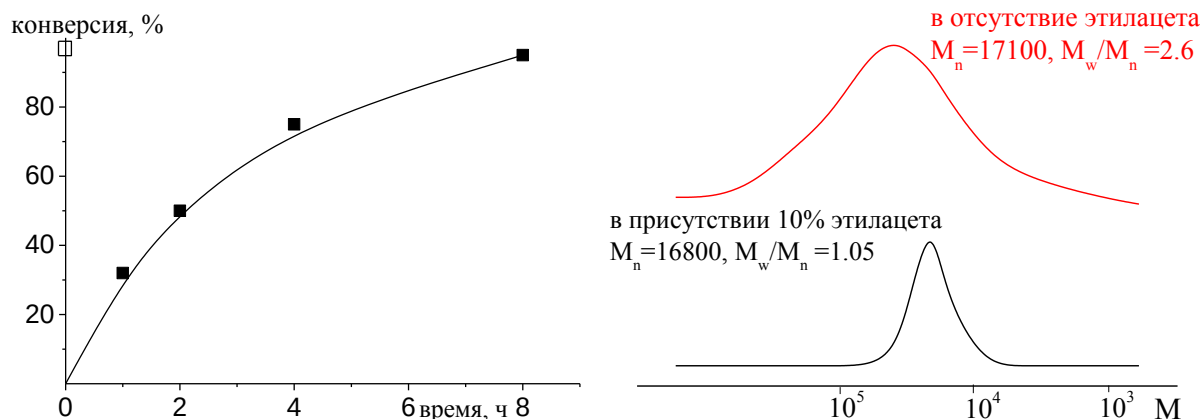
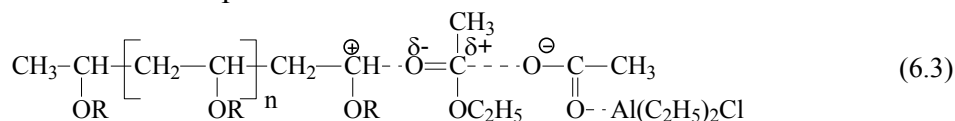
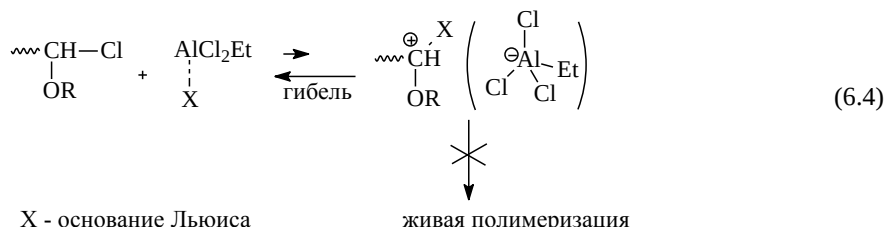
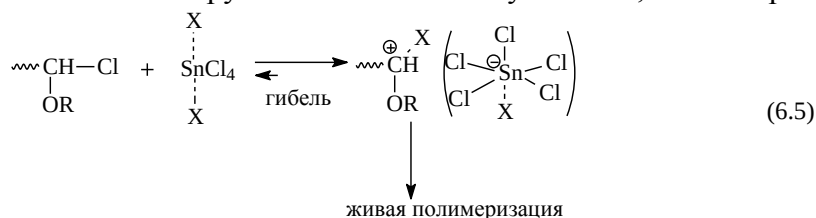


Рисунок 6.2. Зависимость конверсии от времени (слева) и ММР полимера (справа) при полимеризации изобутилвинилового эфира под действием системы $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Et}_2\text{AlCl}$ в гексане при 0°C в присутствии основания Льюиса (10% этилацетата). Пустой квадрат на оси ординат на рисунке слева отвечает конверсии при полимеризации изобутилвинилового эфира в отсутствие кислоты Льюиса, достигнутой за время приготовления реакционной смеси.

Принцип действия основания Льюиса зависит от природы инициатора. Если инициатор – сильная кислота, например, $\text{HCl}/\text{EtAlCl}_2$, то основание Льюиса реагирует с кислотой и "выводит ее из игры". В результате полимеризация вообще не происходит:



Напротив, если инициатор слабая кислота Льюиса (HCl/SnCl_4 , HCl/FeCl_3), то основание координирует и стабилизирует не только кислоту Льюиса, но и макрокатион:



Сравнить эффективность кислот Льюиса в методе "внешнего основания" можно на примере катионной полимеризации изобутилвинилового эфира с участием этилацетата (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Сравнение активности кислот Льюиса в живой катионной полимеризации изобутилвинилового эфира. ($[\text{M}] = 0.76 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 4 \text{ mM}$, $[\text{кислота Льюиса}] = 5 \text{ mM}$, $[\text{этилацетат}] = 1.0 \text{ M}$, толуол, 0°C).

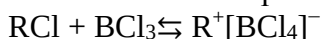
кислота Льюиса	время достижения 50 %-ной конверсии	M_w/M_n
----------------	-------------------------------------	-----------

FeCl ₃	4 с	1.06
SnCl ₄	25 с	1.04
InCl ₃	2 мин	1.03
ZnCl ₂	4.5 мин	1.04
GaCl ₃	10 мин	1.08
AlCl ₃	1 ч	1.10
ZrCl ₄	1.5 ч	1.06
BiCl ₃	10 ч	1.08
TiCl ₄	30 ч	1.02
SiCl ₄	240 ч	1.06
GeCl ₄	360 ч	1.04

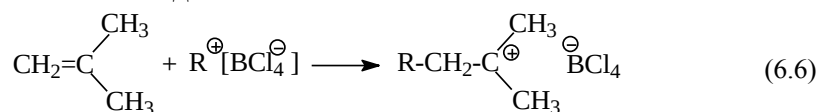
Кроме полимеризации различных виниловых эфиров метод внешнего основания применим к живой полимеризации производных стирола и диенов.

6.3. Иниферы в катионной полимеризации

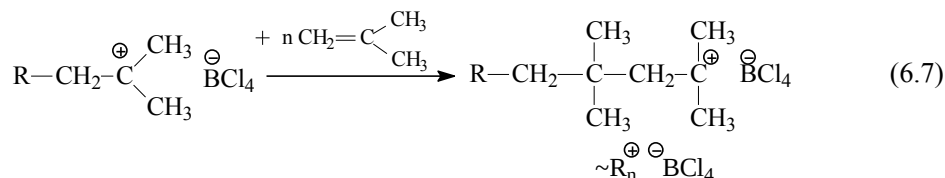
Иниферы (initiator-transfer agents) – соединения, выполняющие одновременно функции инициатора и передатчика цепи в катионной полимеризации. Они были предложены американским ученым Кеннеди на рубеже 80/90-х годов прошлого века для контролируемой полимеризации изобутилена. Традиционно, иниферы – это пара из алкилхлорида R–Cl с подвижным атомом хлора и кислоты Льюиса BCl₃.



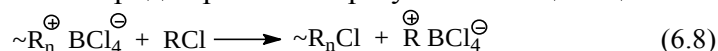
Иницирование происходит обычным для катионной полимеризации путем присоединения алкил-катиона по двойной связи:



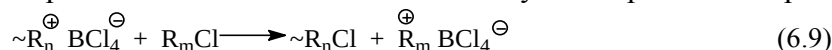
Далее происходит рост цепи так же, как в обычной катионной полимеризации изобутилена:



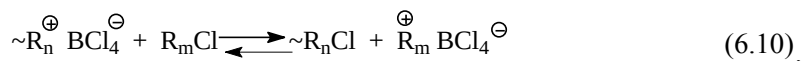
Поскольку катион роста изобутилена крайне активен, он легко вступает в реакцию передачи цепи на алкилхлорид. При этом образуется "спящая" цепь и исходный инифер:



В свою очередь спящая цепь также может вступать в реакцию передачи цепи:



В результате происходит "оживление" второй цепи. Она может далее передать активный центр на следующую спящую цепь и т.д. Таким образом, передача цепи становится обратимой:

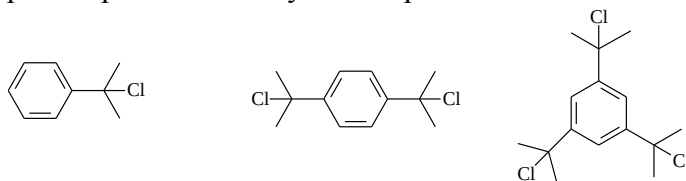


Обратимым становится и обрыв цепи на противоионе:



Следовательно, рост цепи происходит дискретно между актами реиницирования и обратимой передачи или обрыва цепи. При этом образующийся полимер сам реагирует как макроинифер. Такой механизм ступенчатой полимеризации, когда ограничение цепи становится обратимым, как уже мы отмечали, называется контролируемой полимеризацией или полимеризацией с обратимой деактивацией цепи (см. п.5.4.4).

Основное требование к алкилгалогениду – высокое значение константы передачи цепи. Ему удовлетворяют производные кумилхлорида:



Для приведенных иниферов константа передачи цепи лежит в интервале $C=0.5-1.0$. Последнее срединение в этом ряду используется для получения 3-лучевых звездообразных полимеров.

Выбор мономеров, вступающих в катионную полимеризацию с участием иниферов, невелик; кроме упомянутого изобутилена, по этому механизму полимеризуются лишь алкены, дающие третичный карбкатион – α -метилстирол и индол (бензопиррол).

К достоинствам иниферов следует отнести:

- практически полную конверсию мономера;
- получение полимеров-телехеликов (полимеров с концевыми функциональными группами по реакции замещения концевых Cl-групп);
- получение звездообразных макромолекул-телехеликов;
- хороший контроль ММ конечного продукта.

Главный недостаток иниферов заключается в низкой скорости инициирования. Поэтому макромолекулы начинают свой рост в течение всей полимеризации. Это приводит не только к уширению ММР ($M_w/M_n=1.3-1.6$, а часто и больше 2.0), но и к невыполнимости закона живых цепей на начальных конверсиях (рис. 6.3). Кроме того, этот метод требует высокой степени осушки реагентов, так как в присутствии воды идет обычная катионная полимеризация.

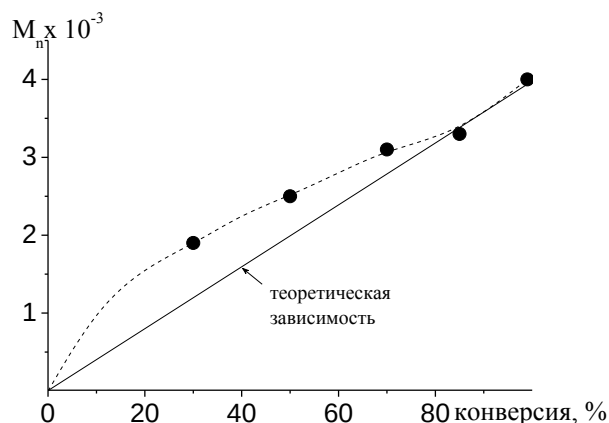


Рисунок 6.3. Зависимость M_n от конверсии при полимеризации изобутилена с инифером дикумилхлорид/ BCl_3 в CH_3Cl при $-75^\circ C$.

Широкого промышленного применения «живая» катионная полимеризация пока не нашла за исключением получения некоторых эластомерных блок-сополимеров стирола и изобутилена.

6.4. Примечание о живой катионной полимеризации с раскрытием цикла

Выше уже мы отмечали, что в катионной полимеризации с раскрытием цикла реакции ограничения цепи маловероятны (в силу низкой активности ониевых макрокатионов). В ряде случаев удается эти реакции вообще избежать.

Известно, что полимеризация циклических простых эфиров, таких как ТГФ и оксетан при определенных условиях ($-18^\circ C$, инициатор CF_3SO_2OH) протекает безобрывно. Живой механизм характерен и для полимеризации лактидов и оксазолинов. Последний случай необычен тем, что реакция идет при высокой температуре ($125^\circ C$), при этом полимер имеет очень узкое ММР ($M_w/M_n=1.02$)

Глава 7. Специфические особенности ионной и живой ионной сополимеризации

7.1. Особенности ионной сополимеризации

Ионная сополимеризация, включая живую, описывается концевой моделью роста и тем же уравнением состава сополимера Майо-Льюиса (см. главу 2, раздел 2.6), что и радикальная сополимеризация. Однако участие ионов в реакции роста цепи вносит особые специфические черты, присущие только ионным сополимеризационным процессам. На них мы и остановимся в этом разделе.

1. Крайне ограниченный круг сомономеров.

В ионной полимеризации круг мономеров и так ограничен, а с учетом эффекта селективности в сополимеризации он еще уже. В ионную сополимеризацию вступают члены одного гомологического ряда, например, замещенные стиролы, а также некоторые циклические мономеры с одним и тем же гетероциклом, например, замещенные оксазолины. В анионной сополимеризации набор сомономеров как правило, ограничивается стиролом и диенами, в катионной – изобутиленом и диенами. Следует заметить, что ряд активности замещенных стиролов противоположен в анионной и катионной полимеризации. Так в анионной сополимеризации активность мономеров убывает в ряду: $n\text{-OMe} < n\text{-Me} < \text{H} < n\text{-Cl} < m\text{-Cl} < m\text{-NO}_2$, а в катионной сополимеризации: $n\text{-OMe} > n\text{-Me} > \text{H} > n\text{-Cl} > m\text{-Cl} > m\text{-NO}_2$.

В случае эпоксидов, в ионной сополимеризации этиленоксида и пропиленоксида преимущественно встраивается в цепь один из мономеров: в катионном процессе пропиленоксид, а в анионном – этиленоксид (табл. 7.1)

Таблица 7.1. Константы анионной и катионной сополимеризации этиленоксида (1) и пропиленоксида (2).

механизм	инициатор	r_1	r_2
анионный	КОН	6.5	0.5
катионный	ДМС*	0.42	2.4

*Широко применяемый в промышленности гетерогенный катализатор – продукт взаимодействия ZnCl_2 и $\text{K}_3\text{Co(CN)}_6$

2. Индивидуальность.

В отличие от радикальной сополимеризации, нельзя говорить о каких-либо константах сополимеризации пары мономеров в анионной или катионной полимеризации вообще. Можно говорить лишь о константах сополимеризации для данных конкретных условий синтеза (температуры, растворителя, инициатора) (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Значения констант сополимеризации в ионных процессах

механизм	система	инициатор	условия	r_1	r_2
анионный	АН – ММА	BuLi	в массе, -8°C	6.7	0.34
		NaNH_2	$\text{NH}_3(\text{ж.})$, -30°C	7.9	0.25
		GTP	ТГФ, 25°C	10	0.07
катионный	изобутилен – стирол	SnCl_4	EtCl , $0 \div -30^\circ\text{C}$	1.6	0.17
		γ -излучение	EtCl , -78°C	3.5	0.33
		AlCl_3	MeCl , -92°C	2.5	1.2

Только в ионных процессах в одной и той же мономерной паре в одних условиях активнее оказывается один мономер, а в других – другой (табл. 7.3).

Таблица 7.3. Доля стирола в сополимере, полученном анионной сополимеризацией эквимольной смеси стирола и изопрена.

Растворитель	Li	BuLi	Na
Бензол	15	48	66
В массе	15	17	66
Et ₃ N	59	60	77
Et ₂ O	68	68	75
ТГФ	80	80	80

Если активность мономеров различается сильно, например как в паре стирол – ММА, то в их смеси фактически идет гомополимеризация: в катионной – стирола, в анионной – ММА. Для живой анионной полимеризации это выглядит особенно наглядно, так как стирольный карбанион ярко красный, а продукт сополимеризации стирола с ММА – бесцветный, поскольку представляет собой ПММА с включением всего 1–2 звеньев стирола.

3. Правило симбатности

Напомним, что в радикальной сополимеризации выполняется правило антибатности: чем выше скорость гомополимеризации мономера, тем ниже его активность в сополимеризации. В ионной сополимеризации активность мономера тем выше, чем выше скорость его гомополимеризации. Это объясняется тем, что выполняется правило:

если $k_{11} \gg k_{22}$, то $k_{11} > k_{12}$ и $k_{22} < k_{21}$, и следовательно, $r_1 > r_2$

В учебной литературе можно найти утверждение, что в ионной сополимеризации выполняется постулат теории идеальной реакционной способности $r_1 r_2 = 1$. Все приведенные выше примеры говорят о том, что это скорее исключение, а не правило.

4. Селективность.

Этот эффект заключается в том, что при полимеризации на связанных ионных парах различие в активности мономеров резко возрастает (при встраивании в цепь идет селективный отбор одного из мономеров) по сравнению с полимеризацией на свободных ионах. Проявление этого эффекта зависит от внешних условий.

В полярных растворителях, когда сополимеризация преимущественно осуществляется на свободных ионах, различие в активности мономеров (соответственно – константах сополимеризации) уменьшается, а в неполярных, наоборот возрастает (табл. 7.4).

Таблица 7.4. Значение констант катионной сополимеризации стирола с *n*-метоксистирилом под действием системы SnCl₄/HCl

Растворитель	диэлектрическая проницаемость	r_1	r_2
нитробензол	36	0.48	5.6
1,2-дихлорэтан	9.7	0.12	14
CCl ₄	2.3	0.05	16

Во-вторых, селективность в ионной сополимеризации определяется природой противоиона. В катионной сополимеризации: чем выше нуклеофильность противоиона (сила кислоты Льюиса), тем ниже селективность (табл. 7.5).

Таблица 7.5. Значение констант катионной сополимеризации стирола с *n*-метоксистирилом под действием системы MtX/HX

Противоион	r_1	r_2
SnCl ₅ [–]	0.04	19
TiCl ₅ [–]	0.12	14
AlCl ₄ [–]	0.34	11

Температура влияет на активность мономеров в ионной сополимеризации двояко. В полярных средах с ростом температуры понижается степень диссоциации ионных пар, и

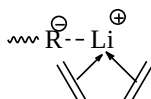
соответственно, возрастает селективность. В неполярных средах температура на активность мономеров практически не влияет (табл. 7.6).

Таблица 7.6. Влияние температуры на значение констант сополимеризации в катионных и анионных процессах

механизм	M ₁	M ₂	система	T, °C	r ₁	r ₂
катионный	стирол	2-винилфенан-трин	TiCl ₄ /CH ₂ Cl ₂	-72	0.35	2.95
				-40	0.40	4.7
				0	0.30	9.3
		1-фенил-1,3-бутадиен	BF ₃ OEt ₂ /толуол	-78 -40 0	0.74 0.70 0.70	2.6 3.0 3.3
анионный		бутадиен	втор-BuLi, ТГФ	-78 25	11 4	0.04 0.3
		бутадиен	втор-BuLi, гексан	0 50	0.03 0.04	13 12

5. Эффект избирательной сольватации мономера.

С этим эффектом мы сталкивались при рассмотрении радикальной сополимеризации (см. главу 2, п. 2.6). Там он был обусловлен специфической сорбцией одного из мономеров радикальным активным центром, что приводило к повышению локальной концентрации мономера около активного центра по сравнению с ее средним значением в объеме. Как следствие, кажущаяся активность данного мономера завышалась. В ионной сополимеризации существует подобное явление, хотя природа его иная. Например, в анионной сополимеризации на литиевых инициаторах наблюдается аномально высокая активность диена. Этот эффект обусловлен специфической координацией диена вокруг литиевого противоиона:

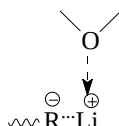


В результате в анионной сополимеризации со стиролом диен вытесняет более активный стирол, и занимает его место около активного центра. В присутствии калиевых инициаторов, не способных к указанной координации в силу большего размера иона калия, этот эффект пропадает. При сополимеризации с участием натриевых инициаторов активность стирола и диена примерно равны (табл. 7.7).

Таблица 7.7. Константы анионной сополимеризации стирола с бутадиеном

инициатор	r ₁	r ₂
BuLi	0.004	12.9
BuNa	0.42	0.30
BuK	3.3	0.12
BuLi / tBuOCH ₃	1.3-2.5	0.5-0.9

Если проводить анионную сополимеризацию стирола с бутадиеном под действием BuLi, но в присутствии метил-*трет*-бутилового эфира, ТГФ, ЭДТА или другого соединения, вытесняющего диен из окружения концевой группы, эффект избирательной сорбции исчезает:



Аналогичное явление можно наблюдать и в катионной сополимеризации. Так, в катионной полимеризации изобутилен намного активнее, чем *n*-хлорстирол. Поэтому в их сополимеризации в нитробензоле константа сополимеризации первого на 1–2 порядка выше второго (табл. 7.8). Однако при сополимеризации в гексане активности сомономеров (константы сополимеризации) выравниваются. Это происходит потому, что в полярных средах карбокатион сольватируется растворителем, а в неполярных – полярным мономером *n*-хлорстиролом:

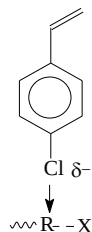


Таблица 7.8. Константы катионной сополимеризации изобутилена с *p*-хлорстиролом

Растворитель	инициатор	r_1	r_2
Нитробензол	AlBr_3	15	0.15
	SnCl_4	9	1.2
гексан	AlBr_3	1	1

6. Феномен раздельной гомополимеризации

Только в ионной сополимеризации возможна ситуация, когда оба мономера "предпочитают" полимеризоваться раздельно друг от друга. Такое возможно, если мономеры полимеризуются по разным механизмам. Например, в катионной сополимеризации циклического и винилового мономера первый полимеризуется по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму с раскрытием цикла, а второй по механизму электрофильного присоединения по двойной связи. Однако раздельная полимеризация возможна и при сополимеризации двух виниловых мономеров, если оба мономера термодинамически плохо совместимы друг с другом. Мономер А будет предпочтительно встраиваться в цепь по концевой ионной паре, содержащей звено А, а мономер В – по концевой ионной паре, содержащей звено В. На языке элементарных констант это означает, что величины k_{11} и k_{22} много больше, чем k_{12} и k_{21} , т.е. обе константы сополимеризации больше 1 (табл. 7.9). Продуктом данной сополимеризации будет сополимер, имеющий псевдоблочное строение. В некоторых случаях вообще происходит формирование двух гомополимеров, например, при катионной полимеризации смеси винилкарбазола и оксетана.

Таблица 7.9. Константы катионной сополимеризации.

Мономер 1	Мономер 2	r_1	r_2
2-хлорэтилвиниловый эфир	1,3-диоксепан	4.8	18
2-хлорэтилвиниловый эфир	<i>p</i> -метоксистирол	1.5–3.1	4.4–7.8

7.2. Особенности живой анионной совместной и блок-сополимеризации мономеров разной активности

Особенности живой анионной сополимеризации мономеров разной активности удобнее всего рассмотреть на примере анионной полимеризации стирола и бутадиена. Как уже говорилось выше, механизм живой анионной сополимеризации стирола с бутадиеном зависит от природы инициатора. Под действием производных калия реакция подчиняется основному правилу ионной сополимеризации: чем выше активность мономера в гомополимеризации, тем выше его активность и в сополимеризации. Получающийся сополимер обогащается стиролом как более активным сомономером. При этом выполняются неравенства

$k_{11} \gg k_{22}$, $k_{11} \gg k_{12}$ и $k_{22} \ll k_{21}$ (рис. 7.1а). Напротив, при иницировании литиевыми инициаторами в силу эффекта избирательной сольватации ионов лития молекулами бутадиена, локальная концентрация последнего в реакционной области повышается, и сополимер обогащается бутадиеном. Соотношение элементарных констант роста при этом меняется (рис. 7.1б).

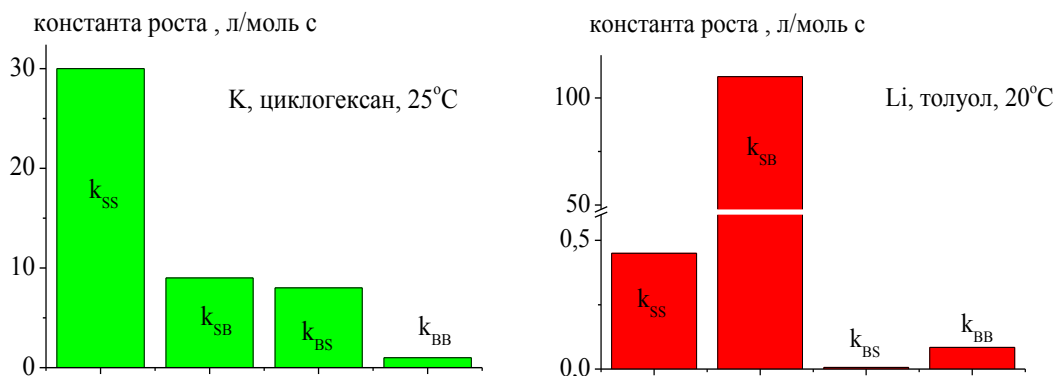


Рисунок 7.1. Соотношение констант роста в анионной живой сополимеризации стирола (S) с бутадиеном (B) под действием калия (слева) и лития (справа)

В последнем случае наблюдается интересное изменение скорости полимеризации в ходе процесса. В начале сополимеризации преимущественно расходуется бутадиен; реакция при этом идет с низкой скоростью. После того как бутадиен израсходуется, скорость полимеризации резко возрастает, поскольку константа роста стирола в 150 раз больше. В результате кинетические кривые приобретают S-образный вид (рис. 7.2). Продукт такой сополимеризации также необычен. В начале живой сополимеризации зарождаются короткие цепи, обогащенные активным мономером, в данном случае бутадиеном (красные символы на рис. 7.3). Затем, по мере расхода диена, растущие макромолекулы будут присоединять все меньшее число его звеньев и все большее число звеньев менее активного мономера стирола (зеленые символы). Наконец, на глубоких конверсиях макромолекулы будут присоединять в основном звенья стирола. В результате полимеризации образуется сополимер, макромолекулы которого состоят из трех частей: полибутадиена в "голове" цепи полистирола в "хвосте" и короткой промежуточной области сополимера. В английской литературе такой тип сополимеров выделяют в отдельный тип (tapered, буквально: заостренный), в русскоязычной литературе их относят к разновидности градиентных сополимеров.

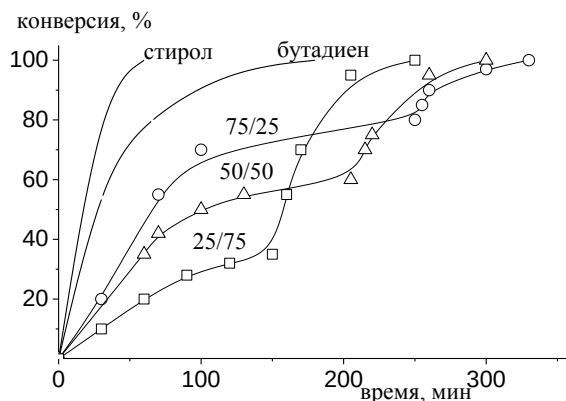


Рисунок 7.2. Кинетические кривые сополимеризации бутадиена со стиролом при 50 °С. (на кривых указано молярное соотношение бутадиен/стирол).

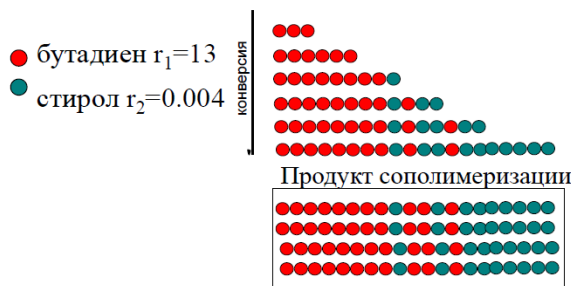
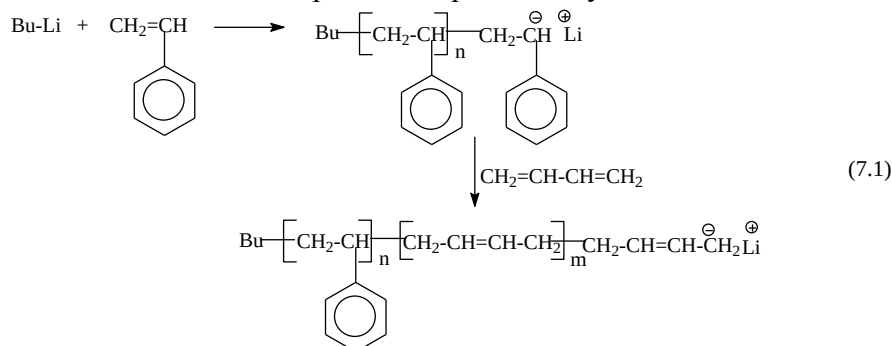
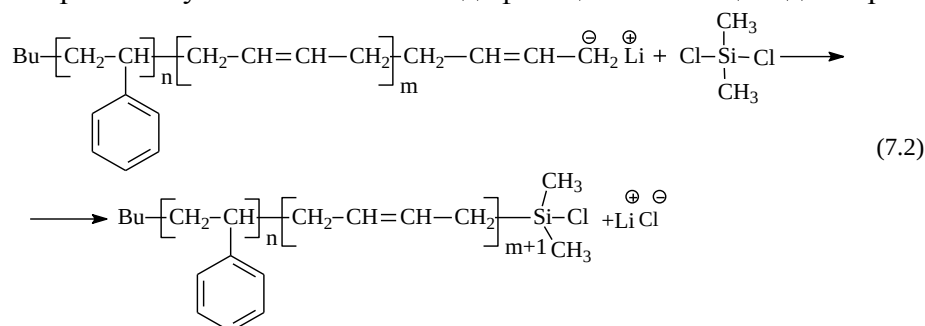


Рисунок 7.3. Схема образования градиентного сополимера

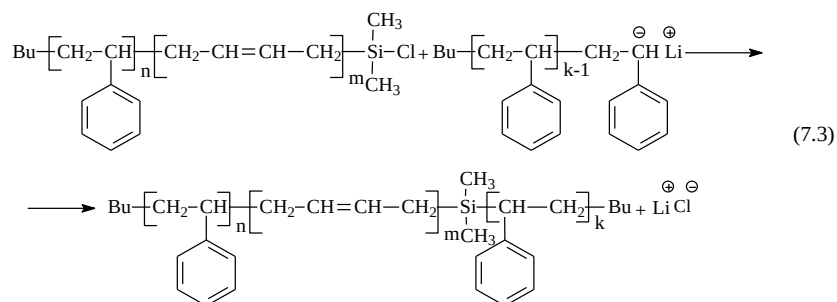
Особенности синтеза блок-сополимеров из мономеров разной активности наглядно видны на примере получения SBS-пластика (полистирол-блок-полибутадиен-блок-полистирол) анионной полимеризацией все той же системы стирол-бутадиен. В этом синтезе очень важна последовательность стадий полимеризации. Процесс начинают с анионной полимеризации стирола, инициированной бутил-литием. На второй стадии высокоактивный ПС- Li используют в качестве инициатора полимеризации бутадиена.



В противном случае, если на первой стадии получать живой полибутадиен, обладающий низкой активностью в полимеризации, то на второй стадии, как только к полибутадиену присоединится первое звено стирола, дальнейший процесс полимеризации стирола пойдет не путем присоединения к бутадиеновым концевым ионным парам, имеющимся в системе в большом количестве, а к несопоставимо более активным стирольным. В результате получится смесь непрореагировавшего полибутадиена с небольшой долей блок-сополимера. Иными словами, эффективность макроинициатора – полибутадиена – в полимеризации стирола чрезвычайно низкая. По этой же причине нельзя проводить напрямую третью стадию полимеризации стирола на живом диблок-сополимере ПС-полибутадиен- Li . Для синтеза трехблочного сополимера поступают иначе. Сначала "живой" диблок-сополимер переводят в "мертвый" путем химической модификации с помощью дихлорсилана:



Параллельно получают "живой" ПС- Li и затем проводят его рекомбинацию с "мертвым" диблок-сополимером:



Последовательность введения сомономеров критична для любой блок-сополимеризации мономеров, активность которых в сополимеризации сильно различается. Всегда действует правило: на первой стадии необходимо полимеризовать более активный мономер.

Глава 8. Живая радикальная полимеризация и радикальная полимеризация с обратной деактивацией цепи

8.1. Долгоживущая и безобрывная радикальная полимеризация

При радикальной полимеризации активные центры никак не защищены от реакции обрыва. Практически безактивационные бимолекулярные реакции рекомбинации или диспропорционирования протекают очень эффективно, и их скорость лимитируется диффузией радикалов друг к другу. Поэтому для уменьшения влияния реакции обрыва (в пределе – ее исключения) первоначально было предложено ограничить подвижность макрорадикалов. Для этого использовали подходы, которые можно назвать структурно-физическими.

Вариант 1. Ограничить подвижность макрорадикалов проще всего в гетерофазной полимеризации, когда радикалы роста включаются в частицы твердой фазы и могут сохраняться в ней достаточно долго (хотя и не бесконечно). Эти радикалы получили название "захваченные" (в англ. литературе "trapped"), а сама полимеризация – долгоживущей (long-lived). Впервые зафиксировать захваченные радикалы удалось Мелвиллю (Н. Melville) еще в 1939 г. В этом эксперименте ММА конденсировали из газовой фазы на стенках сосуда и облучали УФ-светом. При этом возникали свободные радикалы, которые продолжали рост и после выключения света в течение долгого времени. Захваченные радикалы неизбежно формируются в радикальной осадительной полимеризации, когда полимер выпадает в осадок. Так, например, при полимеризации акрилонитрила в массе доля захваченных радикалов достигает 12%. Наличие захваченных радикалов убедительно подтверждается получением блок-сополимеров при добавлении к полимеру второго мономера. Поскольку доля захваченных радикалов среди всех радикалов роста невелика, естественно, что и доля блок-сополимера в продукте долгоживущей блок-сополимеризации тоже невелика.

Вариант 2. Уменьшение скорости квадратичного обрыва цепи и, соответственно, увеличение времени жизни радикала роста в гомогенных условиях осуществить намного сложнее. Это возможно в комплексно-радикальной полимеризации – при введении в полимеризат комплексообразователей (ZnCl_2 , AlEt_2Cl и др.), способных комплексно связываться с радикалами роста. Молекулы комплексообразователей, например, ZnCl_2 выполняют роль координационных мостиков между макромолекулами, которые более стабильны, чем физические зацепления самого полимера. Однако полностью подавить квадратичный обрыв комплексообразователи не могут.

Вариант 3. Живую радикальную пост-полимеризацию наблюдали при медленном размораживании предварительно облученных γ -лучами стеклообразных мономеров. Этот подход был предложен в совместных работах кафедры ВМС и института химической физики им. Н.Н. Семенова в 1970-х годах (Г.С. Георгиев, А.М.Каплан и В.Б. Голубев). Сначала при низкой температуре в застеклованном мономере бутилметакрилате получают активные центры при γ -облучении. Образовавшиеся радикалы живут бесконечно долго при температуре жидкого азота. При медленном размораживании облученного мономера (со скоростью

около 1 град/мин), начинает протекать полимеризация. Подвижность зародившихся радикалов роста при температурах, близких к температуре стеклования, крайне мала, и вероятность их квадратичного обрыва также крайне мала. При последующем расстекловывании мономера возрастание подвижности радикалов компенсируется образованием сетки зацепления из уже заподимеризовавшихся макромолекул. В результате, вероятность обрыва макрорадикалов остается ничтожной. Добавление в бутилметакрилат $ZnCl_2$, который способствует еще большей стабилизации флуктуационной сетки, позволяет на два порядка увеличить скорость разогрева (скорость полимеризации) при сохранении живого характера процесса.

Вариант 4. Наиболее четко явление безобрывной полимеризации наблюдается в системе $MMA-H_3PO_4$, в которой при проведении фотополимеризации под действием УФ-света при комнатной температуре после выключения источника инициирования продолжается незатухающий рост цепей. Молекулярная масса полимера линейно растет с конверсией, а число растущих цепей не изменяется. Роль фосфорной кислоты, по-видимому, заключается в том, что она формирует устойчивые флуктуационные ассоциаты макромолекул и радикалов благодаря водородным связям между эфирными группами мономерных звеньев полимера и вызывает микрогель-эффект с самого начала полимеризации. В этих ассоциатах константа скорости квадратичного обрыва падает на несколько порядков. Безобрывный характер полимеризации подтверждается получением ряда блок-сополимеров при последовательной полимеризации MMA и др. виниловых мономеров. Схематично этот процесс изображен на рис. 8.1.

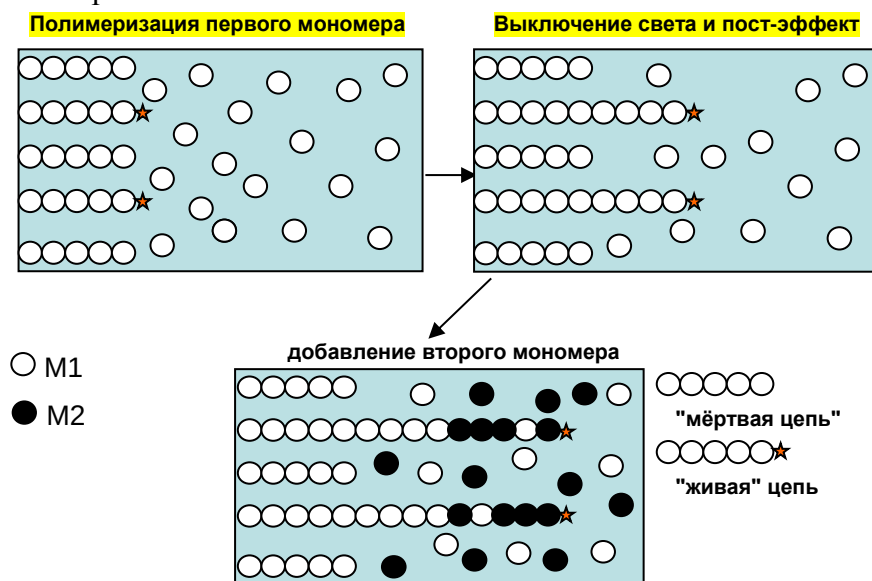


Рисунок 8.1. Схема радикальной безобрывной блок-сополимеризации

Стабилизация радикалов роста внутри ассоциатов полимера с фосфорной кислотой позволяет подавить не только квадратичный обрыв макрорадикалов, но и деградиационную передачу цепи на аллильные соединения. Так, аллиамин дает полимер с ММ 100000, при этом экспериментальные значения ММ не сильно отличаются от теоретических для живых цепей. (Напомним, что в условиях деградиационной передачи цепи невозможно получить аллиловые полимеры с ММ выше 10000, см. главу 2, пункт 2.4).

Вариант 5. Еще одна идея осуществления безобрывной полимеризации заключается в пространственном разнесении радикалов роста, так чтобы они не могли рекомбинировать между собой. Для этого используют различные виды гетерофазных процессов. В гетерогенных системах можно создать условия, при которых зарождение радикалов происходит "мгновенно" и их дальнейший рост – независимо друг от друга, т.е. безобрывно. Такие условия можно создать при полимеризации в эмульсии, мицеллах, на неорганической подложке.

В качестве примера приведем эмульсионную полимеризацию стирола под действием гетерогенного инициатора – окисленного ПП, содержащего гидроперекисные группы. Чтобы обеспечить быстрое зарождение радикалов инициатор используют в редокс-паре с триэтиламином. Через 15 мин после начала полимеризации инициатор удаляют фильтрованием и всю последующую полимеризацию проводят в пост-режиме. После отделения инициатора новые радикалы не образуются, и рост прежних продолжается внутри капель эмульсии независимо друг от друга и безобрывно. "Мгновенное" иницирование и безобрывный рост макромолекул обеспечивают формирование сверхвысокомолекулярного ПС с M_n до 20 млн при коэффициенте полидисперсности 1.01-1.13. Однако всякий раз ММ полимера оказывается непредсказуемой по абсолютной величине.

Все перечисленные процессы нельзя считать безобрывными в строгом смысле этого слова. Квадратичный обрыв неизбежно вносит вклад в кинетику процесса, особенно на начальных степенях превращения. Только небольшая часть "выживших" в начале процесса радикалов продолжает безобрывный рост до конца реакции (в опытах с фосфорной кислотой их фракция составляет всего 10 – 20%). Кроме того, к безобрывному росту радикалы становятся способными только по достижении определенной длины. Коэффициент полидисперсности полимеров в таких процессах не бывает ниже 1.4, а чаще находится в интервале 1.5–2.0, и нередко еще выше. Все эти процессы практической значимости не имеют, так как, во-первых, сопряжены с заметными экспериментальными трудностями. Во-вторых, низкая доля живых цепей в общем объеме делает эти процессы непригодными для контролируемого синтеза полимеров с прогнозируемой ММ.

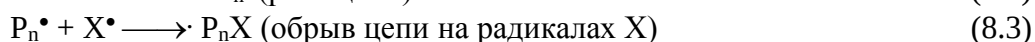
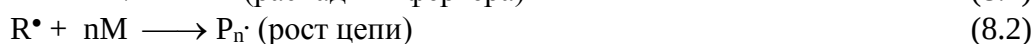
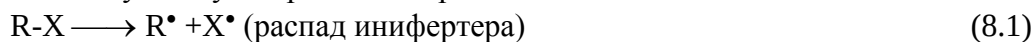
8.2. Радикальная полимеризация с участием инифертеров

Основным методом осуществления контролируемого синтеза полимеров в рамках радикальной полимеризации стал не безобрывный процесс, а полимеризация с обратимым ограничением цепи (по рекомендации ИЮПАК ее следует называть "радикальной полимеризацией с обратимой деактивацией цепи"). В этих процессах необратимый квадратичный обрыв цепи заменяется обратимой реакцией обрыва или передачи цепи со специальными добавками.

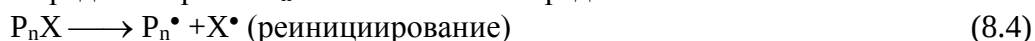
Рассмотрим идею этого подхода на примере полимеризации под действием инифертеров, которая была описана в литературе раньше других. Термин "инифертер" происходит от сокращения английских слов **i**nitiator-**t**ransfer-**t**ermination-agent. Иными словами, инифертерами называют такие радикальные инициаторы, которые принимают участие в процессах обрыва и/или передачи цепи.

Это явление впервые было описано намного раньше, чем была понята его природа. В 1939 году Шульц, изучая полимеризацию ММА и стирола, инициированную фенилазотрифенилметаном и динитрилом тетрафенилэтановой кислоты, обнаружил, что молекулярная масса образующегося полимера растет в ходе полимеризации. Позже аналогичный результат был получен Каплей и Борсигом в 1960-х годах. Они установили, что молекулярная масса ПММА и ПС, полученных в присутствии тетрафенилгексана и 1,1,2,2-тетрафенилциклопентана, линейно растет с увеличением конверсии. Однако объяснение этого эффекта было дано только в начале 1980-х годов в основополагающих работах Отсу, который и предложил само понятие "инифертер".

Классический инифертер представляет собой соединение общей формулы RX , который при распаде под действием температуры или УФ-облучения образует два радикала – активный $R^\bullet$, инициирующий полимеризацию мономера M , и неактивный $X^\bullet$, который преимущественно участвует в реакции обрыва цепи:



Концевая связь в образовавшемся аддукте P_nX лабильна и может распадаться с регенерацией радикала роста $P_n^\bullet$ и малоактивного радикала $X^\bullet$:



Таким образом, реинициирование – это реакция, обратная реакции обрыва цепи. Иными словами обрыв цепи становится обратимым, а сама полимеризация представляет собой ступенчатый процесс в виде повторяющихся актов реинициирования, роста и обрыва

цепи на радикалах инифертера. Чем больше число таких “ступенек”, через которые проходит при своем росте цепь, тем более процесс псевдоживой полимеризации становится похожим на истинно живые процессы.

Кроме этого, инифертеры могут участвовать в реакции передачи цепи, которая приводит к образованию аддукта P_nX и активного радикала $R^\bullet$:



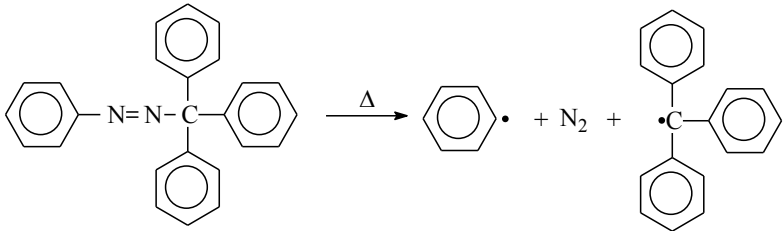
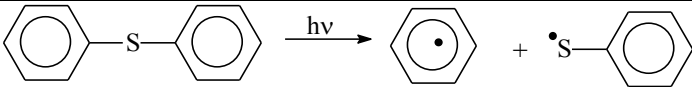
Основным недостатком полимеризации с участием инифертеров является то, что радикалы $X^\bullet$ могут инициировать полимеризацию:



С одной стороны, это расширяет набор инифертеров: ими могут служить соединения типа $X-X$. С другой, – это неизбежно приводит к нарушению баланса между активными и неактивными радикалами в пользу активных и, как следствие, к квадратичному обрыву растущих цепей. Все это приводит к уширению ММР продуктов; в результате на глубоких степенях превращения коэффициент M_w/M_n редко оказывается меньше 1.7.

Круг инифертеров невелик, к ним относятся органические дитиокарбаматы и ксантаты, замещенные тетраарилэтаны, фенилсульфиды и некоторые другие соединения. По механизму активации они делятся на фото-инифертеры и термо-инифертеры. Некоторые примеры даны в таблице 8.1.

Таблица 8.1. Примеры инифертеров и схема их распада

инифертер	механизм распада*
N,N-диэтил-S-бензилдитиокарбамат	$\text{PhCH}_2-\text{SC}(\text{NEt}_2)_2 \xrightarrow{h\nu} \text{PhCH}_2^\bullet + \cdot\text{SC}(\text{NEt}_2)_2$
фенилазотрифенилметан	
O-изопропил-S-бензилксантат	$\text{PhCH}_2-\text{SCOiPr} \xrightarrow{h\nu} \text{PhCH}_2^\bullet + \cdot\text{SCOiPr}$
дифенилсульфид	

*На первом месте в продуктах распада указан активный радикал, на втором – неактивный.

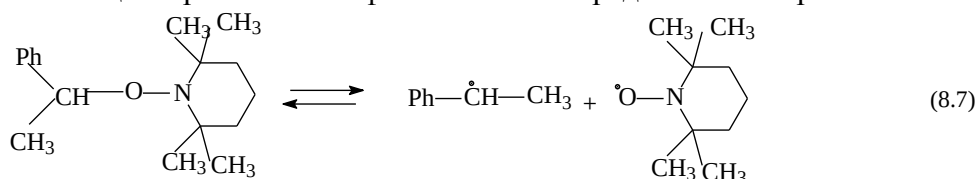
8.3. Радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования

Этот тип полимеризации во многом похож на описанный выше с участием инифертеров. Оба подхода основаны на обратимости реакции обрыва. Главное отличие данного метода состоит в том, что радикалы $X^\bullet$ являются настолько стабильными, что они не способны к присоединению по двойной связи, т.е. к инициированию полимеризации. Единственный путь их участия в полимеризации – обратимый обрыв радикалов роста.

Основной класс стабильных радикалов – нитроксилы ($>N-O^\bullet$). При низких температурах они являются сильными ингибиторами (см. главу 2, п. 2.5), полностью подавляющими радикальную полимеризацию. Однако при повышенных температурах (обычно 100 °C и выше) реакция взаимодействия нитроксидов с радикалами роста становится обратной.

К идее использовать нитроксильные радикалы в качестве обратимых ингибиторов пришли независимо три группы ученых. В 1985 г был получен патент на получение полиакрилатов с участием нитроксидов австралийской группой CSIRO. В конце 1980-х годов Б.Р. Смирнов (ИХФ АН СССР) описал полимеризацию с участием нитроксидов как радикальный "живой" процесс. Однако "путевку в жизнь" контролируемой радикальной полимеризации под действием нитроксидов дали публикации канадских сотрудников фирмы «Хегах», которые в 1992 году показали, что полимеризация стирола в присутствии нитроксидов ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида) при температурах 120° и выше идет по механизму обратимого ингибирования.

Полимеризацию в присутствии нитроксидов ведут двумя путями. Первый основан на иницировании полимеризации алкоксиаминовыми инициаторами – аддуктами активных алкильных радикалов с нитроксидом. При распаде алкоксиамина высвобождаются активный и стабильный нитроксильный радикалы. Ниже приведена реакция распада алкоксиаминового инициатора на основе фенилэтильного радикала и нитроксидов ТЕМПО:



Во втором, более простом варианте в обычную полимеризационную смесь мономер – инициатор добавляют свободные нитроксиды в таком количестве, чтобы после распада инициатора на один активный радикал приходился примерно один нитроксид (с учетом эффективности иницирования эквивалентность по радикалам достигается при соотношении нитроксид : инициатор = 1.1 – 1.4 : 1.0).

8.3.1. Кинетика процесса

Рассмотрим кинетику полимеризации в условиях обратимого ингибирования на примере иницирования алкоксиаминами. При распаде алкоксиамина АХ активные радикалы А• иницируют полимеризацию и превращаются в активные центры:



Скорость иницирования описывается уравнением:

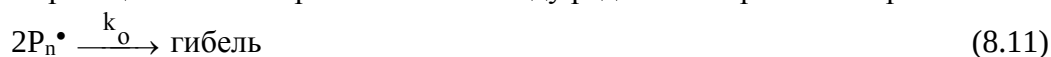
$$w_i = k_d[\text{AX}] \quad (8.1)$$

Реакция роста цепи происходит, как и в обычной радикальной полимеризации:



$$w_p = k_p[\text{P}_n^\bullet][\text{M}] \quad (8.11)$$

Обрыв цепи может протекать как между радикалами роста необратимо:



$$w_o = k_o[\text{P}_n^\bullet]^2, \quad (8.13)$$

так и на нитроксильных радикалах:



$$w_X = k_X[\text{P}_n^\bullet][\text{X}^\bullet] \quad (8.15)$$

Важно, что концевая нитроксильная группа оказывается лабильной и способна к гомолитическому распаду с переводом "спящего" аддукта полимер-нитроксид (RX) в активное состояние. Иными словами, возможна реакция реиницирования:



$$w_{ri} = k_{d'}[\text{P}_n\text{X}] \quad (8.17)$$

Полимеризация с участием нитроксидов имеет две кинетических области (рис.8.2).

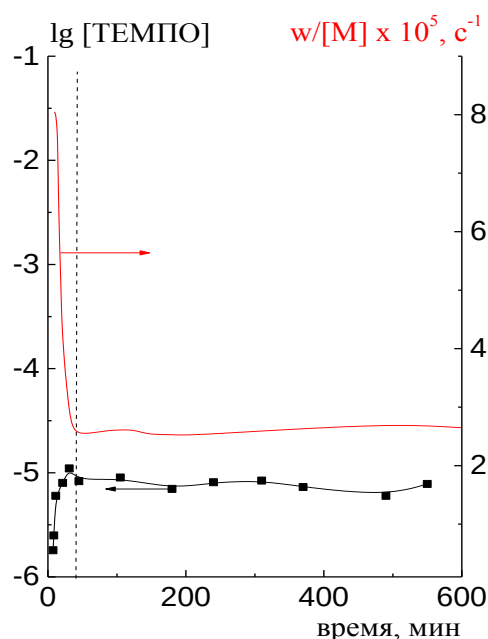


Рисунок 8.2. Две кинетических области в полимеризации с участием нитроксидов на примере системы стирол –ТЕМПО, 120 °С (разделены пунктирной линией).

Первая – начальная короткая и нестационарная (слева от пунктирной линии на рис. 8.2), в которой концентрация радикалов роста и нитроксидов меняется в несколько раз. После запуска полимеризации равновероятно протекает как обратимый (реакция 8.12, показана только прямая реакция), так и необратимый обрыв (реакция 8.11) радикалов роста. В силу стехиометрии в каждом акте квадратичного обрыва макрорадикалов остаются свободными два нитроксильных радикала. Поскольку алкоксиаминовый инициатор распадается быстро (обычно продолжительность его распада много меньше продолжительности всей полимеризации), в начальный период полимеризации происходит интенсивное накопление свободных нитроксильных радикалов. Это приводит к резкому возрастанию скорости обрыва радикалов роста на нитроксилах. Соответственно, концентрация радикалов роста быстро падает, а, следовательно, убывает не только вероятность их бимолекулярного обрыва, но и скорость полимеризации. Чем больше накапливается нитроксидов, тем все меньше становится вероятность квадратичного обрыва макрорадикалов, и наоборот, все больше вероятность обратимого обрыва. Таким образом, начальный период полимеризации – это нестационарный процесс, в котором концентрации радикалов роста снижается, а концентрация стабильных радикалов растет. Этот эффект накопления нитроксидов в начальный период полимеризации получил название эффекта Ингольда –Фишера.

Британский ученый Ингольд первый описал этот эффект для реакций низкомолекулярных радикалов с нитроксилами, а швейцарский ученый Фишер предложил первую кинетическую схему полимеризации в условиях обратимого ингибирования с участием нитроксидов. Она учитывает все описанные выше реакции. При этом делаются следующие допущения.

1) Равенство скоростей иницирования ($w_i = k_d[AX]$) и реиницирования ($w_{ri} = k_d'[P_nX]$)

$$w_i = k_d[AX] = w_{ri} = k_d'[P_nX] = k_d[I]_0$$

2) Принцип стационарности по радикалам $P_n^\bullet$ и $X^\bullet$:

$$d[P_n^\bullet]/dt = 0 \text{ и } d[X^\bullet]/dt = 0 \text{ или}$$

3) Установление равновесия между спящими и растущими цепями



$$\text{которое характеризуется константой равновесия } K = k_d/k_X \quad (8.VI)$$

Решение дифференциальных уравнений

$$d[P_n^\bullet]/dt = k_d[AX] - k_X[P_n^\bullet][X^\bullet] - k_o[P_n^\bullet]^2 = 0$$

$$d[X^\bullet]/dt = k_d[AX] - k_X[P_n^\bullet][X^\bullet] = 0$$

дает временную зависимость для концентрации радикалов роста и нитроксидов:

$$[P_n^\bullet] = (K[I]_0/3k_o)^{1/3} t^{-1/3} \quad (8.VII)$$

$$[X^*] = (3K^2 k_0 [I]_0^2)^{1/3} t^{1/3} \quad (8.VIII)$$

Отсюда для скорости полимеризации получаем степенную зависимость

$$w_p = k_p [P_n^*] [M] = k_p [M] (K [I]_0 / 3 k_0)^{1/3} t^{-1/3} \quad (8.IX)$$

Таким образом, идеальная модель полимеризации в условиях обратимого ингибирования предсказывает наработку нитроксидов по закону кубического корня из времени и падение скорости полимеризации также по закону кубического корня. На самом деле накопление стабильных радикалов и соответствующее понижение скорости полимеризации происходит намного быстрее, чем предсказывает идеальная модель. Тем не менее значение модели Фишера велико, поскольку она наглядно показывает, почему обрыв цепи становится обратимым, а полимеризация контролируемой.

Вторая – основная кинетическая область (справа от пунктирной линии на рис. 8.2) наступает, когда количество свободных нитроксильных радикалов становится настолько большим, что вероятность квадратичного обрыва стремится к 0. Система переходит в квазистационарное состояние, в котором обрыв радикалов роста осуществляется обратимо по реакции с нитроксилами, и концентрация радикалов роста и нитроксидов практически не изменяется. В этой области полимеризация протекает "на фоне" довольно высокой концентрации свободных нитроксидов, на несколько порядков превышающей концентрацию радикалов роста. Обычно это превышение составляет 3 – 4 порядка. Еще раз подчеркнем, что реализация режима обратимого ингибирования, при котором почти весь обрыв происходит обратимо, возможна благодаря эффекту накопления стабильных радикалов в начале полимеризации. За это время в нестационарных условиях образуется 5 – 10% полимера, и основной продукт формируется в стационарной области, где устанавливается динамическое равновесие между "спящими" и растущими цепями (реакция 8.14), которое характеризуется константой равновесия $K = k_d/k_x$. В этой области скорость полимеризации описывается уравнением

$$w = k_p K [M] [I] / [X], \quad (8.X)$$

где $[I]$ и $[X]$ – начальная концентрация инициатора и стационарная концентрация нитроксила, соответственно.

Таким образом, основным параметром, который определяет скорость полимеризации в условиях обратимого ингибирования, служит константа равновесия.

8.3.2. Влияние различных факторов на константу равновесия

От величины константы равновесия K зависит механизм полимеризации. Если $K < 10^{-13}$ моль/л, то равновесие (реакция 8.3) практически нацело сдвинуто влево в сторону спящих цепей (недиссоциированных аддуктов RX). В терминологии Фишера это область называется контролируемой, но неживой полимеризацией. При $K > 10^{-7}$ моль/л, равновесие настолько сдвинуто вправо, в сторону диссоциации на радикалы, что велика вероятность квадратичного обрыва радикалов роста. Фишер назвал эту область живой, но неконтролируемой полимеризацией. Оптимальные условия для реализации режима обратимого ингибирования обеспечиваются в интервале значений $K = 10^{-11} - 10^{-8}$ моль/л. При значении $K = 10^{-7} - 10^{-6}$ моль/л "оживление" спящих цепей происходит в среднем за доли минуты, при $K = 10^{-9} - 10^{-8}$ моль/л – за минуты, при $K = 10^{-10} - 10^{-11}$ моль/л – за десятки минут и при $K < 10^{-13}$ моль/л – за десятки часов. Таблица 8.2 иллюстрирует эти закономерности.

Таблица 8.2. Влияние величины константы равновесия K на кинетику полимеризации стирола и характеристики полимера*

K , моль/л	Время, за которое происходит «оживление» цепей, ч	M_w/M_n	доля живых цепей, %
$< 10^{-13}$	∞	–	–
5×10^{-11}	150	1.03 – 1.14	97 – 98
5×10^{-9}	18	1.16 – 1.22	80 – 83
5×10^{-7}	1.5	1.6 – 1.7	6.0 – 6.5

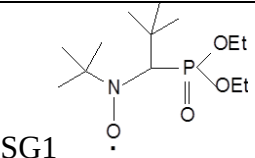
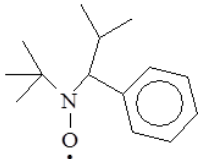
* все величины рассчитаны по модели Фишера для 90 % конверсии

Величина K прежде всего определяется природой мономера, точнее природой концевоего мономерного звена в аддукте полимер–нитроксил (табл. 8.3). В соответствии со значением K "ряд активности"¹ мономеров в полимеризации с участием нитроксидов выглядит следующим образом

ММА >> стирол > 4-винилпиридин >> алкилакрилаты, акрилонитрил, акриловая кислота.

Аддукты радикалов ММА с нитроксилами настолько лабильны, что легко распадаются и вступают в побочные реакции. Напротив, аддукты активных радикалов (винилацетата, винилхлорида, винилпирролидона) настолько прочны, что не способны диссоциировать. Для этих мономеров ингибирование полимеризации нитроксилами происходит необратимо. Поэтому основные классы мономеров способные к полимеризации с нитроксилами по механизму обратимого ингибирования – это стирол, винилпиридин и их производные, а также акриловая кислота и ее производные.

Таблица 8.3. Влияние природы мономера и нитроксила на значение константы равновесия

Мономер	нитроксил	Температура, °C	K , моль/л
стирол метилакрилат (МА) ММА	ТЕМПО	120 120 93	2×10^{-11} 6×10^{-13} 1.5×10^{-9}
стирол бутилакрилат (БА) ММА	 SG1	120	1.2×10^{-8} 1×10^{-10} 5×10^{-6}
стирол	 ТИПНО	123	8×10^{-9}

Первоначально в качестве стабильных радикалов использовали легкодоступный радикал ТЕМПО, который будучи очень сильным ингибитором, давал живые аддукты только с неактивными радикалами стирола, его производных и винилпиридина. С остальными радикалами ТЕМПО образует прочную связь. В настоящее время синтезировано большое количество нитроксидов, которые позволяют провести контролируемую радикальную полимеризацию других мономеров. Наиболее востребованными среди нитроксидов являются SG1 и ТИПНО (табл. 8.3). Они образуют живые аддукты даже с активными радикалами акриловых мономеров. Повышенная способность аддуктов этих нитроксидов к диссоциации связана с наличием у них атома водорода в α -положении по отношению к связи N-O. Атом водорода облегчает распад нитроксильного аддукта, так как стабилизирует образующийся при распаде нитроксил за счет формирования водородной связи с кислородом нитроксила. SG1 и ТИПНО дали возможность значительно повысить скорость полимеризации стирола и перейти к более низким температурам полимеризации (80 – 90 °C).

Константа равновесия – это отношение кинетических констант скоростей прямой и обратной реакций $K = k_d/k_x$. Константа скорости реиницирования характеризуется резкой зависимостью от температуры, поскольку энергия активации реакции высокая и составляет 120 – 140 кДж/моль. Напротив, реакция обрыва на нитроксилах протекает практически безактивационно. В результате значение константы равновесия имеет тот же высокий температурный коэффициент, что и константа реиницирования. Поэтому повышая температуру, мы существенно сдвигаем равновесие в сторону диссоциации (табл. 8.4). Однако всегда

¹ Здесь и далее в главе 8 под "рядом активности мономеров" (в кавычках) понимается способность мономеров к живой полимеризации, а не активность в строгом кинетическом смысле слова.

надо иметь в виду, что при этом резко возрастает вклад побочных реакций, и прежде всего спонтанного инициирования. Особенно это характерно для полимеризации стирола. Величина константы равновесия возрастает также при полимеризации в полярных растворителях, так как полярные молекулы, сольватируя нитроксил, сдвигают равновесие в сторону диссоциации.

Таблица 8.4. Влияние температуры и природы растворителя на константу равновесия при полимеризации стирола с участием ТЕМПО

растворитель	T, °C	K, моль/л
в массе	110	7×10^{-12}
	120	2×10^{-11}
	130	9×10^{-11}
	140	1.5×10^{-10}
бензол	120	3×10^{-11}
бензол/гептан 4:6	120	1.2×10^{-11}
ДМФА	120	7×10^{-11}

8.3.3. ММР продуктов полимеризации в условиях обратимого ингибирования

Для полимеризации в условиях обратимого ингибирования выполняется закон живых цепей: $P_n = q [M]_0/[I]_0$ (q – конверсия), т.е. M_n полимера линейно растет с конверсией, а для ММР полимеров справедлив закон Пуассона:

$$M_w/M_n = 1 + 1/\nu \quad (8.XI)$$

Правда, в отличие от живой анионной полимеризации, знаменатель ν в формуле (8.XI) равен не степени полимеризации полимера, а числу актов "оживления" цепи (т.е. числу элементарных ступенек, из которых складывается цепь). Поскольку ν всегда меньше P_n , ММР продуктов полимеризации всегда шире, чем в живой полимеризации. Полагая, что среднее время оживления макромолекул равно $\tau = 2/k_d$ ($\approx$ три периода полураспада аддукта полимер–нитроксил), Фукуда предложил простую формулу для расчета числа ступенек:

$$\nu = t/\tau \quad (8.XII)$$

Соответственно, уравнение (8.XI) выражается как:

$$M_w/M_n = 1 + 2/(k_d t) \quad (8.XIII)$$

Чем больше число ступенек, тем теоретически уже ММР полимера. На практике же коэффициент M_w/M_n полимеров, полученных с участием нитроксидов, проходит через минимальное значение 1.15-1.20 в области средних конверсий (табл. 8.5), а далее происходит уширение ММР за счет накопления "мертвых" цепей вследствие побочных реакций (прежде всего квадратичного обрыва, передачи цепи на мономер и других).

Таблица 8.5. Изменение молекулярно-массовых характеристик ПС, полученного в системе ТЕМПО/пероксид бензоила, 125 °C

Время, ч	Конверсия %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
21	20	1.7	1.28
29	51	3.2	1.27
45	76	6.8	1.21
69	90	7.8	1.27

8.3.4. Преимущества и недостатки полимеризации по механизму обратимого ингибирования

К преимуществам полимеризации с участием нитроксилов следует отнести:

- простоту осуществления;
- доступность ТЕМПО и его производных;
- слабую зависимость от внешних условий;
- возможность проведения процесса в эмульсии, суспензии, водных растворах;
- простоту описания кинетики полимеризации;
- чистоту продуктов (полимеры не окрашены, не имеют запаха, а сами нитроксилы нетоксичны).

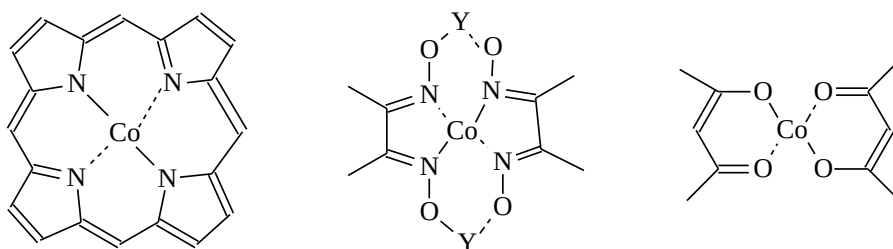
Недостатки метода:

- необходимость повышенных температур;
- высокая цена нитроксилов (кроме ТЕМПО) и алкоксиаминовых инициаторов;
- ограниченный круг мономеров.

К настоящему времени полимеризация в условиях обратимого ингибирования уже нашла промышленное применение. Как и другие методы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, она нужна не для контролируемого синтеза многотоннажных полимеров (ПС, ПММА, ПАН ПВХ и т.п.), т.к. это слишком "дорогое удовольствие", а для макромолекулярного дизайна таких полимеров, получить которые обычными методами радикальной полимеризации невозможно. В частности полимеризация с участием нитроксилов используется для получения амфифильных ди- и триблок-сополимеров, применяемых в качестве стабилизаторов эмульсий и дисперсий, компатибилизаторов полимерных смесей и в композициях покрытий.

8.3.5. Обратимое ингибирование комплексами кобальта

Основной недостаток контролируемой радикальной полимеризации с участием нитроксилов заключается в том, что с активными радикалами роста (винилацетата, и т.п.) все нитроксилы образуют прочные недиссоциирующие аддукты. В этом случае в качестве обратимых ингибиторов используют комплексы кобальта (II). Со-органические комплексы легко подвергаются гомолитическому расщеплению по связи Co-C при мягком воздействии тепла или света. Впервые это свойство для осуществления контролируемой радикальной полимеризации алкилакрилатов использовали Вэйланд и Харвуд в начале 1990-х годов. Позднее было показано, что комплексы кобальта способны контролировать также радикальную полимеризацию акрилонитрила и акриловой кислоты. В качестве таких комплексов используют порфирилаты кобальта, кобалооксимы, кобальт-ацетилацетонат и некоторые др.:

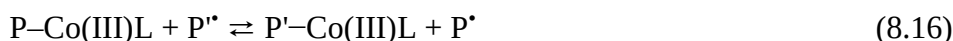


порфирилат кобальта диметилглиоксимат кобальта ацетилацетонат кобальта

Предполагается, что комплекс кобальта (II) в радикальной полимеризации играет ту же роль обратимого ингибитора, что и нитроксил. Реакция обратимого обрыва происходит по общей схеме, в которой комплекс кобальта (II), у которого есть неспаренный электрон, реагирует как обрыватель цепи и присоединяет радикала роста :



Возможна также реакция вырожденной передачи цепи:



Самое важное, что с помощью указанных комплексов удастся осуществить контролируемую полимеризацию винилацетата и N-винилпирролидона (табл. 8.6) и блок-сополимеры винилацетата, например, с акрилонитрилом.

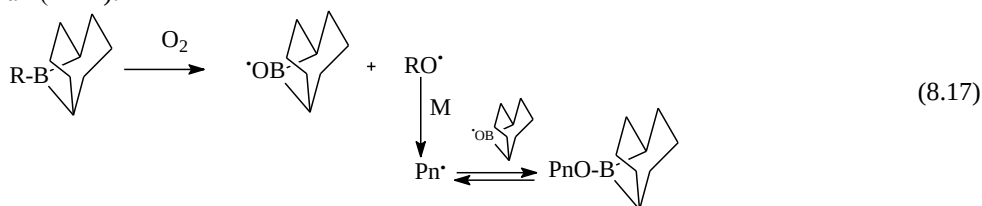
Таблица 8.6. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии ацетилацетоната кобальта, 30 °С

мономер	инициатор	время, ч	конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
винилацетат	пероксид лаури- рила	3	5	8.5	1.25
		7	31	37	1.3
		9	42	43	1.3
		10	56	53	1.3
N-винилпирролидон	азо-инициатор V-70*	2	6	23	1.25
		3	14	32	1.4
		5	33	38	1.7
		7	55	59	1.7

* инициатор, легко распадающийся при комнатной температуре

Обратимое ингибирование бороксильными радикалами

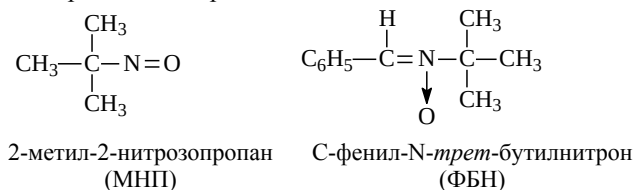
В середине 90-х г прошлого века С. Chung открыл новый процесс обратимого ингибирования, который представляет собой радикальную полимеризацию ММА под действием систем органоборан/ кислород. Предполагается, что роль обратимого ингибитора выполняют бороксильные радикалы, поведение которых в радикальной полимеризации аналогично поведению нитроксидов. Бороксильные радикалы образуются при окислении триалкилборанов кислородом. В исследованном процессе их источником служил 1-октил-9-борабициклононан (BBN):



Этот процесс интересен тем, что его можно проводить при комнатной температуре. В ходе полимеризации ММ полимера увеличивается. Однако множество побочных реакций делают этот процесс плохо контролируемым: ММР полимера довольно широкое ($M_w/M_n = 2.2 - 2.6$). Для других мономеров (стирола, алкил-акрилатов, винилацетата) признаков живой полимеризации в тех же условиях не наблюдается. Сами бороксильные радикалы зарегистрировать никому не удалось.

Использование спиновых ловушек для создания нитроксидов in situ

Нитроксильные радикалы можно генерировать непосредственно в ходе полимеризации. Для этого используют спиновые ловушки – нитроны и нитрозо-соединения, которые при взаимодействии с активными радикалами превращаются в нитроксильные радикалы:



Впервые их использование для контролируемого синтеза полимеров было описано в конце 1990-х годов Tordo и Benoit. Схематично данный процесс можно представить следующим образом. Исходная система включает в себя мономер, радикальный инициатор и спиновую ловушку (Т). Иницирование происходит за счет распада инициатора и присоединения образовавшихся радикалов к мономеру. Активные центры $R_n \cdot$ могут продолжать участвовать в реакции роста цепи, а могут и взаимодействовать со спиновой ловушкой с образованием нитроксильных радикалов $R_n T \cdot$. Образовавшиеся нитроксильные радикалы взаимодействуют с новым активным центром и образуют аддукт. Этот аддукт способен распадаться и генерировать активные радикалы, которые будут продолжать свой рост пока не провзаимодействуют с другим нитроксильным радикалом:





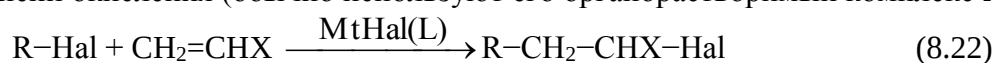
Для контролируемой полимеризации под действием спиновых ловушек характерно:

- 1) более высокая скорость полимеризации, чем при использовании низкомолекулярных нитроксидов и более низкая температура полимеризации;
- 2) контролируемая полимеризация реализуется не только для стирола, но и для акриловых мономеров;
- 3) по сравнению с полимеризацией под действием нитроксидов наблюдается увеличение длины и уменьшение количества ступенек, из которых собирается полимерная цепь, что вызывает уширение ММР.

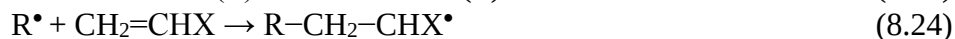
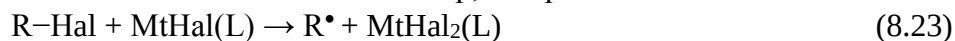
8.4. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома

8.4.1. Общие представления о полимеризации с переносом атома

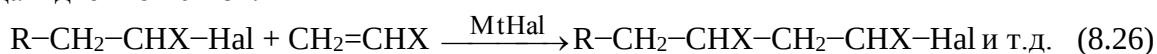
В основу метода положена реакция присоединения Хараша (радикального присоединения с переносом атома). Эта реакция заключается в присоединении алкилгалогенидов к алкенам под действием катализатора – галогенида металла переменной валентности в низшей степени окисления (обычно используют его органорастворимый комплекс $MtHal(L)$):



На самом деле это цепной радикальный процесс, в котором происходит перенос атома галогена от алкилгалогенида на катализатор, и обратно:



Реакция протекает без образования побочных продуктов. Если алкилгалогенид и алкен взяты в соотношении близком к эквивалентному, то продукт их присоединения образуется количественно. Поскольку продукт реакции также является алкилгалогенидом, то не сложно сообразить, что если виниловое соединение взять в избытке, то реакция присоединения по двойной связи пойдет дальше по тому же механизму присоединения алкилгалогенида к двойной связи:



При этом количество присоединенных молекул винилового соединения будет равно отношению концентраций мономера и алкилгалогенида $[CH_2=CHX]/[RHal]$. Соответственно, при условии $[CH_2=CHX] \gg [RHal]$ реакция превратится в полимеризацию, а ее продуктом будет полимер. К этой идее независимо пришли японский ученый М. Савамото и американский ученый К. Матиащевский в 1995 г. Последний предложил его название «радикальная полимеризация с переносом атома» (Atom transfer radical polymerization или сокращенно ATRP).

Схему этого процесса можно представить следующим образом:

- 1) окислительно-восстановительное инициирование, при котором происходит переход металла в высшую степень окисления и образуется первичный радикал:



- 2) рост цепи, который протекает как в обычной радикальной полимеризации:



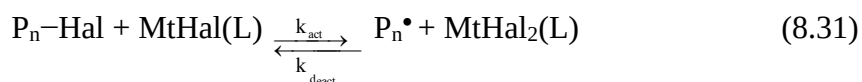
- 3) обрыв цепи на комплексах металла в высшей степени окисления (перенос атома галогена):



- 4) реиницирование:



Таким образом, комплекс металла принимает участие как катализатор в двух элементарных актах – сначала в (ре)иницировании (восстановленная форма), затем – в обрыве цепи (окисленная форма). В результате, как и в случае обратимого ингибирования, устанавливается равновесие между растущими и "спящими" цепями, которое описывается константой равновесия $K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$:



В качестве катализаторов переноса атома галогена используют галогениды переходных металлов 6–11 групп. Переходный металл катализатора должен обладать двумя степенями окисления, переход между которыми легко осуществляется при переносе электрона. Он должен иметь сродство к атому галогена, т.е. галоген должен легко входить в координационную сферу металла активатора. Кроме того, катализатор должен обладать способностью к комплексообразованию с органическими лигандами. Лучшее всего этим требованиям удовлетворяют комплексы CuBr и CuCl , а также галогенидов Ru(II) и Fe(II) . Описаны катализаторы на основе хрома, молибдена, никеля, кобальта, осмия, рения, палладия, родия и др., но практического применения они не нашли.

По типу ограничения цепи данный процесс относится к полимеризации с обратимым обрывом, точнее, к ее разновидности – полимеризации с обратимым каталитическим обрывом. В этом заключается ее основное отличие от полимеризации в условиях обратимого ингибирования. В полимеризации с нитроксилами образуются неустойчивые полимерные аддукты, распадающиеся на радикалы под действием тепла. В случае полимеризации с переносом атома полимеры по устойчивости не уступают полученным обычной радикальной полимеризацией и проявляют свойства макроинициатора только в присутствии катализатора.

В отличие от обратимого ингибирования, полимеризация с переносом атома более универсальна по набору мономеров. Их можно разделить на три группы:

- 1) мономеры, которые полимеризуются по «псевдоживому» радикальному механизму – стирол, алкилакрилаты и метакрилаты, акрилонитрил и метакрилонитрил;
- 2) мономеры, вступающие в полимеризацию с переносом атома, но с частичным или сильным нарушением «псевдоживого» механизма (к ним относятся мономеры, проявляющие свойства лигандов по отношению к катализатору, – диены, винилпиридины, (мет)акриламида и т.п.);
- 3) мономеры, не способные к полимеризации с переносом атома (как и в случае обратимого ингибирования, к ним относятся неактивные мономеры, например, этилен, винилацетат, винилхлорид, винилпирролидон, а также кислотные мономеры, например, акриловая, метакриловая и др. кислоты, которые протонируют, и тем самым отравляют, катализатор.

В соответствие со значением константы равновесия "ряд активности" мономеров в полимеризации с переносом атома выглядит следующим образом:

акрилонитрил >> метакрилаты > стирол $\approx$ акрилаты > акриламида >> винилхлорид > винилацетат

Интересно, что этот ряд, за исключением первого члена, практически совпадает с "рядами активности" в полимеризации с обратимым ингибированием. Это обусловлено специфическим влиянием нитрильной группы на скорость переноса атома. Как будет показано ниже, этот же эффект проявляется и в аномальном повышении активности инициаторов, содержащих нитрильную группу, и в резком увеличении скорости полимеризации в ацетонитриле.

Известна обратная полимеризация с переносом атома (аналогичная полимеризации в условиях обратимого ингибирования под действием обычного инициатора и нитроксила). Ее инициируют радикальным инициатором ДАК (но не перекисями!), при этом в систему добавляют комплекс переходного металла в высшей степени окисления. Галогенид металла в высшей степени окисления намного более устойчив, чем в низшей, поэтому не требует особых условий в получении и хранении. В этом отношении обратная полимеризация с переносом атома проще в экспериментальном исполнении. Однако по контролю молекулярно-массовых характеристик продуктов она заметно уступает обычной, поэтому широкого распространения не нашла.

8.4.2. Особенности кинетики полимеризации с переносом атома

В полимеризации с переносом атома, как и в полимеризации с участием нитроксилов, можно выделить две кинетических области – короткую нестационарную (в этой области происходит накопление комплексов окисленного металла по закону Фишера и образуется не более 10 % полимера) и основную стационарную. В основной области устанавливается динамическое равновесие между «спящими» и активными цепями (8.8), и скорость полимеризации описывается уравнением:

$$w = k_p[M][P_n^\bullet] = k_p K_{ATRP} [M] \frac{[RHal]_0 [Cu^I Hal(L)]}{[Cu^{II} Hal_2(L)]}, \quad (8.XIV)$$

где $Cu^I Hal(L)$ и $Cu^{II} Hal_2(L)$ – комплексы меди, участвующие в реакциях инициирования/реинициирования и обрыва цепи. Как следует из этого уравнения, скорость полимеризации определяется константой скорости роста k_p и константой равновесия K_{ATRP} , а также квазистационарными концентрациями окисленной и восстановленной формы катализатора и концентрацией мономера. Поэтому в реальных системах скорость полимеризации может отличаться как от "ряда активности мономеров" указанного выше, так и от ряда истинной активности мономеров. В большинстве случаев скорость полимеризации с переносом атома характеризуется первым порядком скорости по концентрации мономера, инициатора и галогенида меди (I). ММР продуктов полимеризации описывается теми же самыми законами, что и в условиях обратимого ингибирования (8.XI).

Уравнение Фукуды (8.XIII) применительно к полимеризации с переносом атома приобретает вид [O'dian. Principles of polymerization]:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p [I]_0}{k_{deact} [CuBr_2]} \right) \left(\frac{2}{q} - 1 \right) \quad (8.XV)$$

Так, для полимера с $P_n = 50$, характеризующегося Пуассоновским распределением, коэффициент M_w/M_n теоретически должен быть равен 1.02. Для процесса с обратимой деактивацией цепи в предположении, что макромолекулы "оживают" 10 раз – 1.1. На практике, коэффициент M_w/M_n для полимеров, полученных полимеризацией с переносом атома, несколько выше – 1.15–1.3. Причины этого следующие. Во-первых, в начальный нестационарный период, когда концентрация деактиватора $MtHal_2(L)$ выходит на стационарную величину, образуется примерно 5% полимера, и во-вторых, невозможно предотвратить бимолекулярный обрыв растущих цепей. На глубоких степенях превращения выполняется общее для контролируемой радикальной полимеризации правило – уширение ММР за счет накопления "мертвых" цепей вследствие побочных реакций. Кроме квадратичного обрыва макрорадикалов, специфическими для данного процесса являются следующие побочные реакции:



– комплексообразование между радикалом роста и комплексом металла, понижающее скорость роста;

– диспропорционирование комплекса, переводящее катализатор в форму деактиватора:



– отрыв атома водорода катализатором от радикала роста:



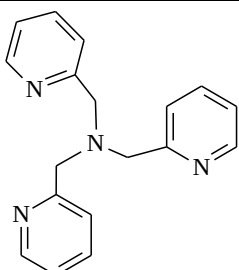
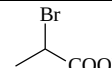
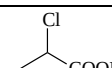
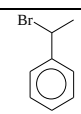
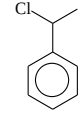
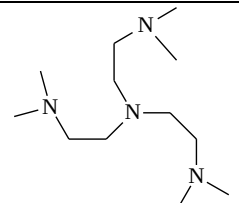
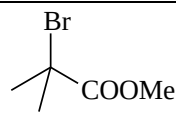
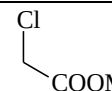
8.4.3. Элементарные акты полимеризации с переносом атома с участием комплексов меди и факторы на них влияющие

Основные количественные характеристики, которые характеризуют механизм полимеризации с переносом атома – это константы элементарных актов активации (реиницирования) k_{act} и обратимого обрыва k_{deact} , и их отношение – константа равновесия K_{ATRP} (уравнение 8.8). К сожалению, данных о значениях указанных величин в реальных полимеризационных процессах крайне мало. Однако накоплен большой "банк" значений констант для модельных низкомолекулярных реакций с галогенидами меди – реакций алкилгалогенидов с комплексами ионов Cu(I) и низкомолекулярных радикалов с комплексами Cu(II). Хотя значения перечисленных констант в реальных и модельных системах могут различаться на порядки, тенденции их изменения под действием разных факторов будут одни и те же. Поэтому ниже мы рассмотрим влияние различных факторов на значения констант элементарных актов в модельных системах.

Природа катализатора

Среди всех галогенидов меди катализаторами переноса атома служат только хлорид и бромид. Связь Cu–F настолько прочна, и напротив, связь Cu–I настолько нестабильна, что фторид и иодид меди не участвуют в реакции переноса атома. Как катализатор переноса атома, при прочих равных условиях, CuBr примерно на порядок и более активнее, чем CuCl (табл. 8.7).

Таблица 8.7. Типичные значения K_{ATRP} в MeCN при комн. температуре.

лиганд	катализатор	инициатор	K_{ATRP}
	CuBr		3.3×10^{-7}
	CuCl		4.3×10^{-8}
	CuBr		4.6×10^{-6}
	CuCl		8.6×10^{-7}
	CuBr		1.5×10^{-4}
	CuCl		3.3×10^{-6}

Природа инициатора

Влияние природы инициатора на скорость элементарных актов зависит от нескольких факторов (рис. 8.3). Во-первых, от природы атома галогена. Алкилбромиды в реакции активации на порядок активнее соответствующих алкилхлоридов; еще менее активны псевдогалогениды – тиоцианаты. Во-вторых, от строения алкильной группы: третичные алкилы примерно на порядок активнее вторичных, а те, в свою очередь, на порядок активнее первичных алкилгалогенидов. В-третьих, активность инициатора повышают активирующие заместители, расположенные у α -атома углерода: ароматические, карбонильные, нитрильные и т.п. В соответствии с величиной константы активации заместители в алкилгалогениде можно расположить в ряд:

ароматические сложные эфиры > нитрилы >> алифатические сложные эфиры $\approx$
 α -метилбензил >> бензил > амиды.

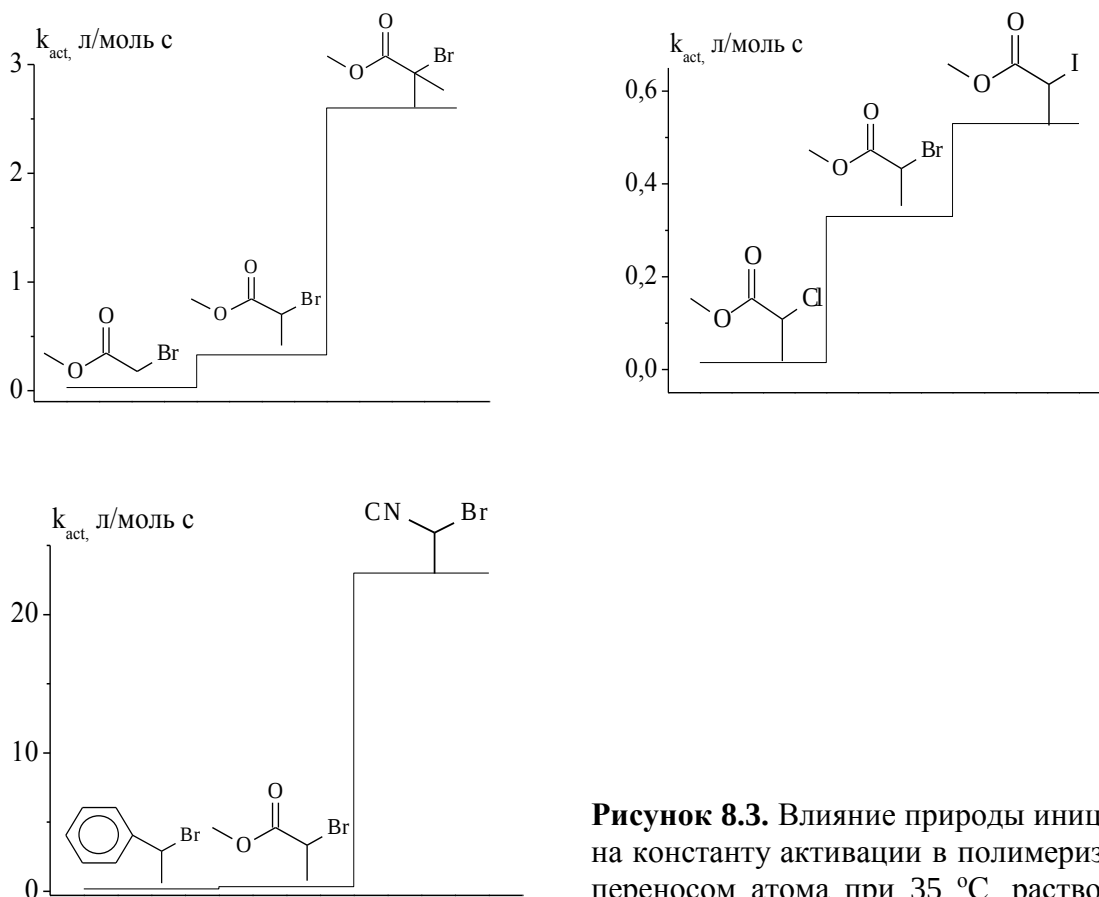


Рисунок 8.3. Влияние природы инициатора на константу активации в полимеризации с переносом атома при 35 °С, растворитель MeCN, лиганд пентаметилдиэтилентриамин.

Выше речь шла об однотипных системах катализатор/инициатор – алкилбромид/ CuBr и алкилхлорид/ CuCl . Если в полимеризации с переносом атома использовать смешанную пару алкилбромид/ CuCl , то при полимеризации происходит обмен галогенами. В ходе полимеризации атом брома на конце растущих цепей замещается на атом хлора, а катализатор превращается в CuBr . Для этого существует две причины. Первая – нуклеофильное замещение концевой группы Br в полимере на более сильный нуклеофил Cl . Вторая причина – более прочная связь C-Cl для переноса атома.

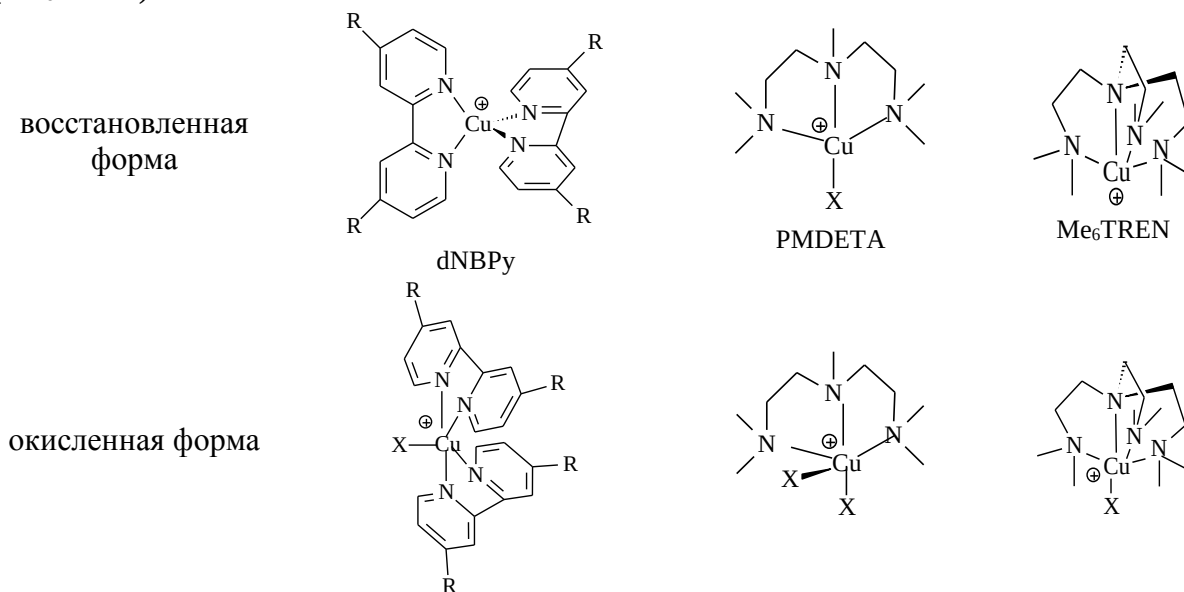
Природа лиганда

Главных требований к лиганду в полимеризации с переносом атома два: способность сольбилизовать катализатор в полимеризате и сдвигать равновесие в сторону активации. Последнее обеспечивается высоким восстановительным потенциалом комплекса.

В полимеризации с переносом атома используют азотсодержащие лиганды, которые обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам меди. В первых работах по полимеризации с переносом атома в качестве лиганда использовали легкодоступный бипиридил, комплекс которого с ионами меди плохо растворим в мономерах и органических растворителях. Поэтому катализ был гетерогенным. В настоящее время синтезировано огромное количество лигандов, переводящих катализатор в растворимое состояние и обеспечивающих гомогенный катализ.

Влияние природы лиганда на константу активации зависит от нескольких факторов. Основным является дентатность (количество атомов N в молекуле). Наиболее активны тетрадентатные лиганды, далее следуют тридентатные и наименее активны бидентатные. Монодентатные лиганды непригодны для полимеризации с переносом атома. Координационное число меди 4, поэтому комплекс имеет тетраэдрическое или тригонально-пирамидальное строение. Он образуется с двумя бидентатными лигандами, или с одним тетрадентатным. Тридентатный лиганд также входит в комплекс одной молекулой, но вакантное место

в структуре комплекса занимает атом галогена. Ниже приведены структуры восстановленной и окисленной форм наиболее востребованных комплексов: динонилбипиридила (dNBPy), пентаметилтриэтилендиамина (PMDETA) и трис-(2-диметиламиноэтил)амин (Me₆TREN):



Строение молекулы лиганда влияет на активность катализатора (рис. 8.4); она падает в ряду: бициклические > разветвленные > циклические >> линейные. Ароматические лиганды (пиридиновые) активируют катализатор намного сильнее, чем алифатические. Наконец, значение имеет длина метиленовой развязки между атомами азота. Оптимальное количество – две метиленовых группы. Если длина развязки 3 метиленовых группы, активность катализатора падает; если 4 – комплекс перестает проявлять каталитическую активность.

Существует прямая зависимость между активностью комплекса в полимеризации переносе атома галогена (величина $\lg(K_{\text{ATRP}})$ и значением его окислительно-восстановительного потенциала (рис. 8.5). Чем ниже потенциал, тем выше значение константы равновесия, причем разница превышает 7 порядков.

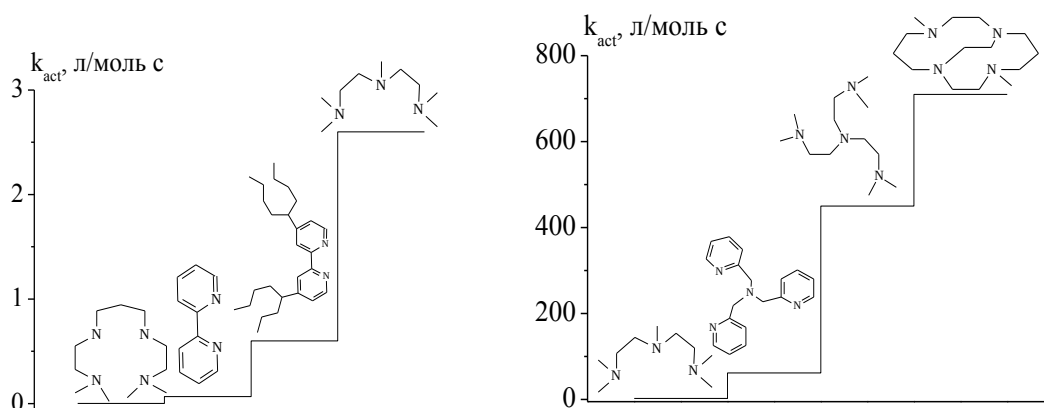


Рисунок 8.4. Влияние природы лиганда на константу активации в ATRP, 35 °C, растворитель MeCN, инициатор этил-2-бромизобутират

Константа деактивации

В отличие от константы активации константа скорости обратной реакции практически не зависит от условий проведения полимеризации. Это обусловлено высокой ингибирующей способностью ионов меди (II). Среднее значение константы деактивации равно 10^6 л/моль·с (при небольшом разбросе от 10^5 до 10^7). Отсюда следует, что тенденции изменения величины константы равновесия совпадают с описанными выше тенденциями изменения константы скорости активации. В целом для полимеризации с переносом атома интервал значения K_{ATRP} в зависимости от условий составляет 9 порядков величины от 10^{-2} до 10^{-11} .

Влияние температуры

В целом, влияние температуры на кинетику полимеризации с переносом атома не столь велико. Это связано как с термодинамическим, так и с кинетическим фактором. Во-первых, равновесие (8.8) является суперпозицией четырех "элементарных" равновесий.

(1) Гомолиз связи C-Hal:



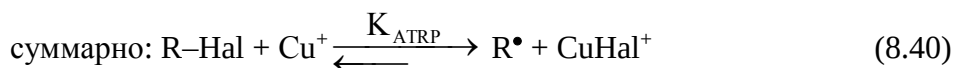
(2) Восстановление атома галогена:



(3) Окисление иона меди:



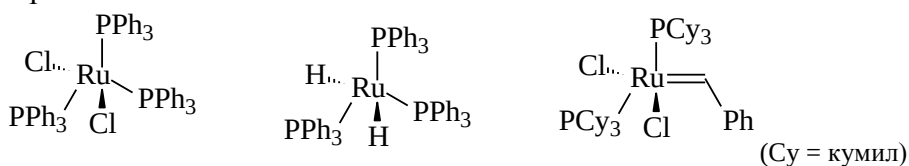
(4) Ассоциация ионов Cu^{2+} и Hal^-



В итоге константа равновесия выражается как произведение четырех констант $K_{\text{ATRP}} = K_I K_{II} K_{III} K_{IV}$. Максимальный вклад в температурную зависимость K_{ATRP} вносит первое эндотермическое равновесие, тепловой эффект которого для реакции гомолиза связи C–Br не велик и составляет: $\Delta H \approx 10 - 20$ кДж/моль. Во-вторых, энергия активации реакции активации составляет всего $20 - 30$ кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации реакции роста цепи. Поэтому равновесие в полимеризации с переносом атома с повышением температуры сдвигается в сторону живых цепей не так сильно, как равновесие обратимого ингибирования. Рабочий интервал температур для полимеризации с переносом атома составляет $60 - 120^\circ\text{C}$ (иногда и ниже).

8.4.4. Полимеризация с переносом атома с участием комплексов рутения и железа

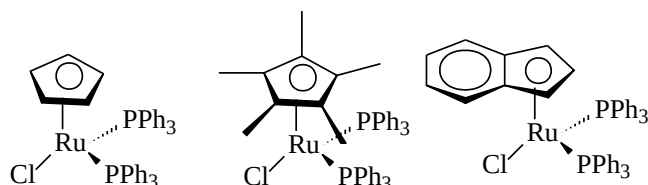
Типичные рутениевые катализаторы полимеризации с переносом атома содержат два аниона (преимущественно Cl^-) и три незаряженных лиганда (чаще всего триарилфосфин), например:



Приведенные комплексы сами по себе не работают как катализаторы переноса атома, для этого требуется сокатализатор – $\text{Al}(\text{OiPr})_3$. Поскольку такая пара типична для катализаторов Циглера-Натта, первоначально было сомнение в радикальном механизме полимеризации. Однако то, что ее ингибируют типичные радикальные ингибиторы – нитроксилы, гальвиноксил, дифенилпикрилгидразил, и не ингибируют характерные ингибиторы

координационно-ионной полимеризации – вода и спирты, доказывает ее радикальный механизм. Как и в случае галогенидов меди, полимеры, полученные с участием Ru-катализаторов содержат концевую галогеновую группу.

Более активными и не требующими сокатализатора, являются металлоценовые комплексы, например:



Первоначально в качестве инициаторов полимеризации с переносом атома с участием Ru-катализаторов использовали три- и тетрагалоралканы (CCl_4 , CHCl_3 , CF_3CCl_3 , CH_3CCl_3) или сульфонилхлориды (MeSO_2Cl , PhSO_2Cl , $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$); в настоящее время применяют те же самые инициаторы, что и в полимеризации с переносом атома с участием медных комплексов. Рутениевые катализаторы намного дороже медных, однако они существенно более стабильные. Их галогенофильность, т.е. активность в реакции переноса атома, выражающаяся в значении $K_{\text{АТР}}$, намного выше, чем у медных комплексов. Их многообразие также велико, как и комплексов меди. Набор мономеров способных к живой полимеризации с участием Ru-комплексов тот же, что и у комплексов Cu. Контроль молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезируемых с использованием Ru-комплексов осуществляется лучше.

Другой тип катализаторов полимеризации с переносом атома – комплексные соединения на основе хлорида железа (II) обладают двумя важными преимуществами: низкой стоимостью и не токсичностью. Типичные примеры таких катализаторов – триалкиламино-вые комплексы общей формулы $(\text{NR}_3)_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2$. Однако по контролю ММ-характеристик полимеров они значительно уступают катализаторам на основе Ru и Cu. Сравнить "контролирующую" способность всех трех типов катализаторов полимеризации с переносом атома дает возможность таблица 8.9.

Таблица 8.9. Сравнение молекулярно-массовых характеристик ПММА и ПС, полученных с помощью катализаторов на основе Cu, Ru и Fe.

ПММА								
катализатор	лиганд	растворитель	инициатор	T, °C	t, ч	конверсия, %	$M_n^{\text{эксп}}/M_n^{\text{теор}}$, 10^3	M_w/M_n
FeBr_2	dNbPy	толуол	PhCH_2Br этил-2-бром-изобутират	90	3	60 72	21.4(11.9) 15.2(14.5)	1.6 1.4
		анизол	H-MMA ₂ -Cl	100	3	30	3.2(3.0)	1.2
					6	54	6.8(5.4)	1.08
					15	84	11.1(8.4)	1.09
CuBr	dNbPy PMDETA Me ₆ TREN	вератрол	этил-2-бром-изобутират	60	3, 5	56 73 30	29.2(22.5) 47.6(29.3) 45.7(12.2)	1.12 1.15 1.8
ПС								
FeBr_2	dNbPy PPh ₃	в массе	PhCHBrCH_2	110	15	64 47	6,5(6,8) 4,2(5,1)	1.3 1.8
		анизол	H-MMA ₂ -Cl	100	46	22	2,7(2,2)	1,16
					17	70	8,0(6,9)	1,07
					0			
CuBr	dNbPy	в массе	PhCH_2Br $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{Br}$ $\text{tBuOC}(\text{O})\text{CH}(\text{Me})\text{Br}$	110	3	54 48 41	6,5(5,4) 5,1(4,8) 4,0(4,1)	1,10 1,09 1,17

8.4.5. Достоинства и недостатки метода

К достоинствам полимеризации с переносом атома следует отнести:

- более широкий круг мономеров, чем в полимеризации с обратимым ингибированием;
- доступность реагентов и относительная дешевизна катализаторов на основе меди;
- большие возможности воздействия на K_{ATRP} ;
- широкий интервал температур реакции;
- широкие возможности для макромолекулярного дизайна;
- высокая востребованность в промышленности (см. ниже).

Главным недостатком полимеризации с переносом атома является загрязненность полимера солями тяжелых металлов. Помимо этого, большая разница в K_{ATRP} осложняет получение блок-сополимеров (см. аналогию с живой анионной полимеризацией). Полимеризация с переносом атома так же, как и полимеризация с участием нитроксидов, невозможна для неактивных мономеров. Кроме того, она непригодна для кислотных мономеров и диенов. Наконец, полимеризацию с переносом атома нельзя проводить в водных растворах, но можно осуществлять в водно-дисперсных средах.

8.4.6. Современные подходы к проведению полимеризации с переносом атома

Выше были упомянуты недостатки полимеризации с переносом атома, важнейшим из которых является загрязненность продуктов солями тяжелых металлов. В типичном случае весовая доля Cu в продукте составляет от 0.1 до нескольких процентов. Это делает «классическую» полимеризацию с переносом атома непривлекательной для промышленности, а в лабораторной практике необходимо прилагать большие усилия по хроматографической или экстракционной очистке продукта от остатков катализатора. Поэтому были предприняты различные попытки для уменьшения загрязненности полимеров катализатором. Это позволило разработать новые подходы к проведению полимеризации с переносом атома, которые обсуждаются ниже.

1) Иммобилизация катализатора

Первым шагом к получению "чистых" полимеров была полимеризация на иммобилизованных носителях (рис. 8.6). В этом случае катализатор сорбируют на носителе, и его удаляют вместе с ним по окончании полимеризации. Нанесенный катализатор можно использовать повторно до 20 раз. В качестве подложки используют кремнеземы, сшитые полимеры и другие неорганические и органические сорбенты. Для того чтобы нанесенный катализатор эффективно участвовал в реакции обрыва цепи размер частиц должен быть менее 0.5 мкм. Основным недостатком этого метода – плохой контроль молекулярно-массовых характеристик полимера, так как иммобилизация катализатора на поверхности приводит к существенному снижению его активности.

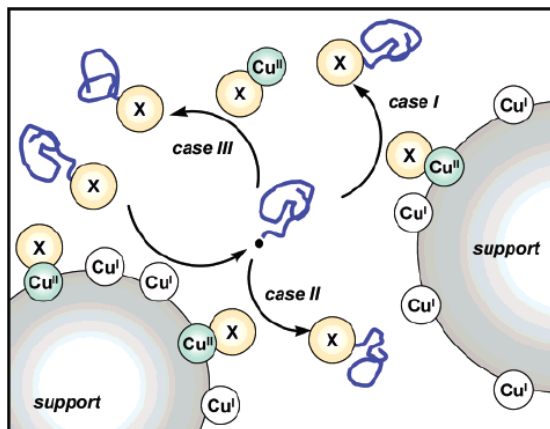
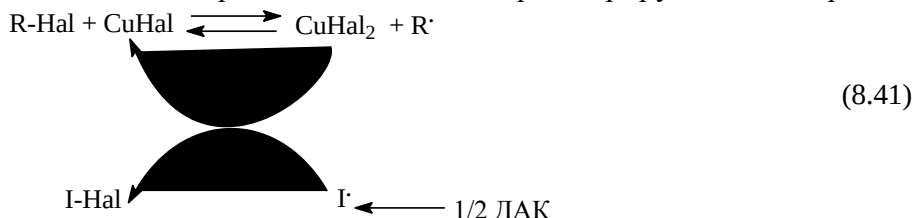


Рисунок 8.6. Схема полимеризации с переносом атома на катализаторе, нанесенном на носитель. На рисунке обозначены три типа обрыва радикалов роста: в объеме (III), на "своей" (II) и "чужой" частице (I). [Chem. Rev. 2007, 107, 2275]

2) Полимеризация с участием инициатора-активатора (Initiators for continuous activator regeneration, ICAR)

В данном случае компонентами полимеризационной системы являются мономер, катализатор в высшей форме окисления, инициатор полимеризации с переносом атома и обычный радикальный инициатор (например, ДАК). Идея, заложенная в этом методе, заключается в том, что обычный радикальный инициатор обеспечивает медленное иницирование в ходе всей полимеризации и тем самым регенерирует активатор:

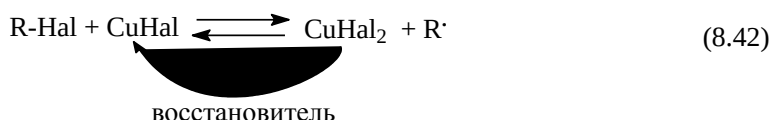


От «обратной» полимеризации с переносом атома эта реакция отличается в способе активации. В первом случае единственным источником активных центров служил ДАК, а в варианте ICAR два источника активных центров – основным является алкилгалогенид и дополнительным ДАК (табл. 8.10). Данный подход позволяет снизить концентрацию катализатора на два порядка величины, а содержание меди в полимере до 50 м.д. Полимеризацию стирола по методу ICAR можно проводить вообще без дополнительного инициатора, поскольку сама спонтанная термическая полимеризация стирола может служить источником дополнительных радикалов.

Этот метод успешно работает не только для медных, но и для рутениевых катализаторов. Главный недостаток ICAR – невозможность получения блок-сополимеров.

3) Полимеризация с регенерацией активатора (activators regenerated by electron transfer, ARGET)

Этот метод аналогичен предыдущему, с тем отличием, что вместо радикального инициатора берут восстановитель, который переводит окисленную форму катализатора в восстановленную:



Такими восстановителями служат $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, глюкоза, аскорбиновая кислота, амины, гидразин. Роль восстановителя, как и в случае ICAR двойная: сдвиг равновесия в сторону активации и понижение содержания Cu в полимере. В результате, для реализации живого механизма требуется существенно меньшее количество катализатора, и его доля в полимере составляет 5 – 500 м.д.

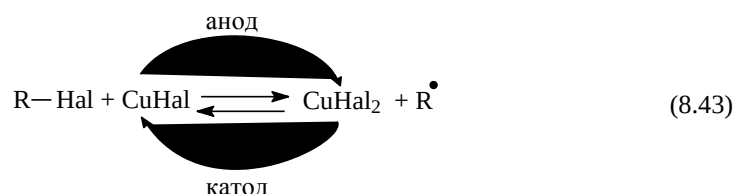
Оба способа ICAR и ARGET нашли применение в промышленном синтезе полимеров.

Таблица 8.10. Сравнение компонентов ATRP

метод	Типичное мольное соотношение компонентов					
	мономер	R-Hal	CuHal	CuHal ₂	ДАК	восстановитель
обычная ATRP	200	1	1	–	–	–
обратная ATRP	200	–	–	1	0.5	–
ICAR	200	1	–	0.01	<0.1	–
ARGET	200	1	–	0.01	–	<0.1

4) Электрохимическая полимеризация с переносом атома (eATRP)

Та же самая задача – восстановления окисленной формы катализатора – может быть решена электрохимически. В этом случае восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$ происходит на катоде:



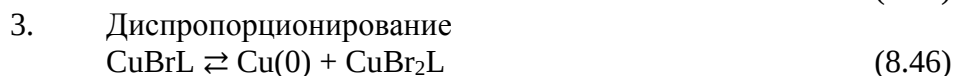
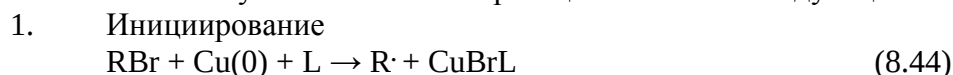
Чем выше приложенный отрицательный потенциал, тем больше скорость активации и, следовательно, общая скорость полимеризации. И наоборот, полимеризацию можно остановить, приложив положительный потенциал.

Необходимо учитывать, что в рассмотренных трех вариантах – ICAR, ARGET и eATRP, выигрывая в чистоте продукта, мы неизбежно проигрываем в "качестве контроля". Поскольку для реализации обратимого обрыва (живого механизма) необходима высокая концентрация катализатора в окисленной форме, ее уменьшение любым способом приводит к возрастанию вероятности квадратичного обрыва.

5) *Полимеризация под действием Cu(0) с переносом одного электрона (Single electron transfer, SET).*

Специфика этого метода состоит в том, что в качестве катализатора берется не CuBr, а Cu(0) в форме медной проволоки или порошка. Типичная полимеризационная система включает мономер (например, метилакрилат), инициатор (алкилгалогенид), лиганд (Me₆TREN), растворитель (ДМСО) и медную проволоку, намотанную на мешалку.

В этом случае схема полимеризации включает следующие стадии:



Основными преимуществами метода являются:

- низкая (комнатная) температура протекания процесса;
- низкая чувствительность к наличию посторонних примесей;
- высокая скорость процесса.

Главное преимущество SET в том, что это самый «чистый» из всех вариантов полимеризации с переносом атома. Об этом наглядно свидетельствует рис. 8.7. Основным недостатком метода в том, что живой механизм реализуется только при полимеризации алкилакрилатов. Для полимеризации стирола и ММА контроль ММ полимера намного хуже, чем в обычной полимеризации с переносом атома. Кроме того, этот метод накладывает жесткие ограничения на выбор лиганда и растворителя.

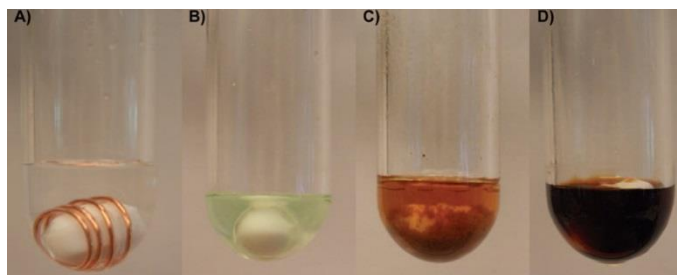
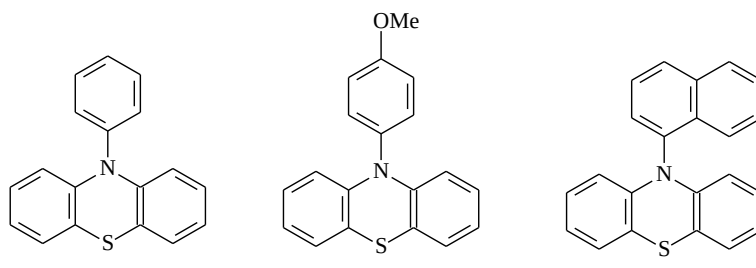


Рисунок 8.7. Цвет реакционных смесей полимеризатов в случае SET (A), ARGET (B) и обычной полимеризации с переносом атома (C, D).

6) *Фотополимеризация с переносом атома с участием органических катализаторов (photoinduced electron transfer, PET)*

В этом варианте предпринимается попытка осуществить полимеризацию с переносом атома вообще без участия солей металлов. В качестве катализаторов используют фенилтиазины:



а также другие полиароматические соединения, легко вступающие в окислительно-восстановительные реакции под действием УФ-света.

При попадании кванта УФ-света молекула фенилтиазина переходит в возбужденное состояние (триплетное или синглетное):



При столкновении Φ^* с молекулой инициатора RBr возникает свободный радикал за счет образования ионной пары Φ^+Br^- :



Далее происходит обычный рост цепи:



А ионная пара выступает как обратимый обрыватель радикалов роста:



Это наиболее новое направление в полимеризации с переносом атома и механизм данного процесса активно дискутируется в литературе. В ходе этого процесса, как и при использовании обычных катализаторов, наблюдается линейный рост M_n полимера с конверсией, однако ММР шире ($M_w/M_n = 1.2 - 1.3$), чем в обычной полимеризации с переносом атома.

8.4.7. Промышленное применение полимеризации с переносом атома

Впервые полимеризацию с переносом атома в промышленном масштабе осуществила японская компания Kaneka ХМАР™, которая в начале 2000-х годов стала производить полиакрилаты-телехелики с производительностью 1 т/год для использования в качестве высокоэффективных термостойких, маслостойких и УФ-стойких герметиков и клеев. Сегодня полимеризация с переносом атома, наверное, самая востребованная в промышленности среди всех методов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи. В основном это относится к ICAR и ARGET как наименее "загрязнённым" технологиям контролируемого синтеза полимеров. Полимеризацию с переносом атома применяют в производстве герметиков, смазочных материалов, присадок к маслам, диспергаторов пигментов, поверхностно-активных веществ и др. материалов. Еще раз подчеркнем, что полимеризацию с переносом атома, как и другие методы контролируемой радикальной полимеризации используют в "тонкой химической технологии" макромолекулярного дизайна различных сополимеров — телехелевых, блок-, градиентных, сегментных, щеточных, гибридных и др.

Главный производитель полимеров по механизму полимеризации с переносом атома — США, где с 2001 по 2018 годы было зарегистрировано более 3000 патентов в этой области. Под руководством Матиашевского успешно работает консорциум CRP в Университете Карнеги-Меллона, в который вошли 60 дочерних компаний. В 2018 г. в концерне было произведено изделий на сумму >20 млрд \$, среди них — автомобильные покрытия, клеи, лекарства, биомедицинские устройства, косметика, материалы для струйной печати, а также интеллектуальные и электронные материалы. Оговоримся, что 20 млрд \$ — это не стоимость произведенных полимеров, а стоимость изделий, в которых эти полимеры могут составлять лишь малую часть.

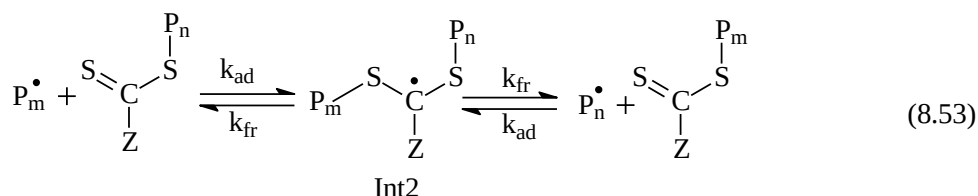
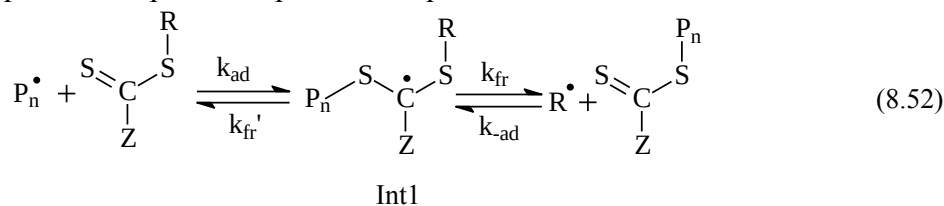
8.5. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения — фрагментации

8.5.1. Общие представления о механизме полимеризации

В 1998 г. появились сообщения о новом варианте использования серосодержащих соединений с группой $-C(=S)-S-$ в контролируемом синтезе полимеров. Авторы идеи – группа австралийских ученых (CSIRO) – назвали этот процесс Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer, RAFT, или в переводе на русский язык – полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации (в дальнейшем ОПЦ-полимеризация). Эти соединения включают производные дитиокислот, а также дитиокарбаматы общей формулы $Z-C(=S)-S-R$ (стабилизирующая группа $Z = \text{Alk}, \text{Ar}$, (производные дитиокислот) Alk_2N (дитиокарбаматы), RS (тритиокарбонаты); уходящая группа $R = \text{Alk}, \text{Ar}$). Несколько позже французские исследователи предложили использовать ксантаты и назвали этот процесс *macromolecular design via the interchange of xanthates*, MADIX ($Z = \text{AlkO}, \text{ArO}, R = \text{Alk}, \text{Ar}$).

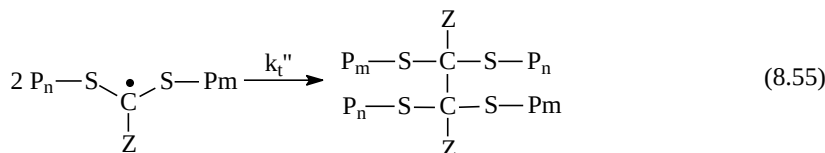
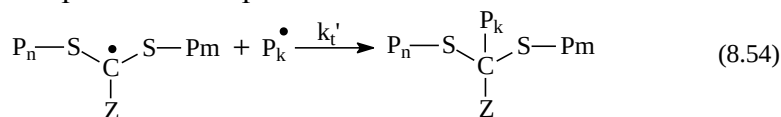
К достоинствам ОПЦ-процесса следует отнести толерантность используемых соединений к функциональным мономерам и растворителям. В литературе описано применение ОПЦ даже для полимеризации этилена; в полимеризацию легко вовлекаются мономеры с кислотными группами, акрилатные и метакрилатные мономеры, азотсодержащие мономеры, ионизирующиеся мономеры и т.д. ОПЦ-полимеризация может проводиться в воде, в полярных и неполярных средах, в сверхкритическом CO_2 , в отсутствие растворителя, в гетерофазных условиях (эмульсионная, дисперсионная полимеризация и т.п.).

Механизм ОПЦ-полимеризации включает обычные для радикальной полимеризации элементарные реакции инициирования, роста и обрыва цепи, а также специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи:



На начальных конверсиях макрорадикал $\text{P}_n^\bullet$ присоединяется к ОПЦ-агенту $Z-C(=S)-S-R$ (8.52). При этом образуется радикальный интермедиат Int1. Если фрагментация интермедиата приводит к образованию исходных продуктов, то ОПЦ-механизм не реализуется. Такой ОПЦ-агент является неэффективным. Эффективным будет такой ОПЦ-агент, интермедиат которого отщепляет радикал $\text{R}^\bullet$, что сопровождается образованием полимерного ОПЦ-агента $Z-C(=S)-S-P_n$. Радикал $\text{R}^\bullet$, в свою очередь, реинициирует полимеризацию мономера. Полимерный ОПЦ-агент участвует в аналогичной последовательности обратимых реакций присоединения и фрагментации, образуя в качестве промежуточного продукта радикальный интермедиат Int2 (8.53). Независимо от пути его фрагментации происходит “оживление” макрорадикалов ($\text{P}_n^\bullet$ или $\text{P}_m^\bullet$). Макрорадикалы дальше участвуют в реакции роста цепи пока не встретятся и не провзаимодействуют с исходным (если он еще остался) или с полимерным ОПЦ-агентом. В результате многократного повторения циклов «оживление» – рост – «засыпание» цепи ММ полимера линейно повышается с конверсией, а длина цепей усредняется, и ММР получаемого полимера сужается. Макромолекулы, образовавшиеся по механизму ОПЦ, содержат на своих концах фрагменты исходного ОПЦ-агента: $\text{R}-\text{P}_n-\text{S}-\text{C}(=S)-\text{Z}$.

После установлении последнего равновесия полимерный ОПЦ-агент должен вести себя как идеальный передатчик, т.е. регулировать ММ полимера, не влияя на кинетику полимеризации. Однако при высоких концентрациях ОПЦ-агента скорость ОПЦ-полимеризации оказывается заметно ниже скорости классической радикальной полимеризации при той же концентрации инициатора, но основные черты “живого” процесса – линейный рост ММ с конверсией и достаточно узкое ММР образующегося полимера – сохраняются. Это замедление вызвано появлением новых реакций с участием радикальных интермедиатов – их перекрестного и квадратичного обрыва:



8.5.2. Эффективность агента обратимой передачи цепи и способы ее оценки

Эффективность ОПЦ-агента определяется скоростью его превращения в полимерный ОПЦ-агент и зависит не только от скорости образования радикального интермедиата Int1, но и направления его распада. Реакция передачи цепи на ОПЦ-агент – это сложный многоступенчатый процесс (реакция 8.52) и его суммарная константа скорости k_n является функцией соответствующих констант элементарных стадий:

$$k_n = k_{ad}k_{fr}/(k_{-ad} + k_{fr}), \quad (8.VI)$$

где k_{ad} и k_{-ad} – константы скоростей реакций присоединения макрорадикала $P_n^\bullet$ к ОПЦ-агенту и радикала $R^\bullet$ к полиОПЦ-агенту, соответственно, а k_{fr} – константа скорости реакции фрагментации интермедиата с образованием полиОПЦ-агента. Можно рассмотреть и обратный процесс ($k_{-n} = k_{-ad}k_{-fr}/(k_{-ad} + k_{fr})$, где k_{-fr} – константа скорости реакции фрагментации интермедиата с образованием исходного ОПЦ-агента), однако в условиях высокой концентрации мономера, превышающей концентрацию ОПЦ-агента на 2 – 4 порядка величины, радикал $R^\bullet$ будет преимущественно присоединяться к мономеру и инициировать полимеризацию. Поэтому обратным процессом можно пренебречь

В случае полимерного ОПЦ-агента в качестве промежуточного продукта образуется радикальный интермедиат Int2 (реакция 8.53), оба направления распада которого при $P_n \gg 1$ и $P_m \gg 1$ кинетически эквивалентны, и выражение для k_n упрощается до $k_n = k_{ad}/2$, где k_{ad} – константа скорости реакции взаимодействия макрорадикала с полиОПЦ-агентом. Поскольку взаимодействие макрорадикала $P_m^\bullet$ с полимерным ОПЦ-агентом всегда эффективно, то чем раньше по конверсии мономера начинается эта стадия, тем выше контроль ММ и уже ММР образующегося полимера.

Какие ОПЦ-агенты следует считать эффективными? Считается, что ОПЦ-агент эффективный, если ~90% мономера расходуется на стадии установившегося равновесия (8.53), и неэффективным, если к 100% конверсии мономера он до конца не израсходовался. В качестве количественной характеристики эффективности ОПЦ-агента используют величину его константы передачи цепи $C_n = k_n/k_p$, где k_n и k_p – константы скоростей реакций передачи и роста цепи соответственно. Чем она выше, тем быстрее расходуется по конверсии мономера ОПЦ-агент и тем выше контроль молекулярно-массовых характеристик полимера (рис. 8.8). Из этого следует, для корректного определения значения C_n полимеризацию необходимо останавливать при самых малых конверсиях мономера. При расчете значений константы передачи C_n в ОПЦ-полимеризации исходят из того очевидного факта, что все макрорадикалы и, соответственно, макромолекулы в полимеризационной системе возникают либо из радикалов инициатора, либо из радикалов $R^\bullet$ агента передачи цепи. Макро-

молекулы, образовавшиеся в результате реакции обратимой передачи цепи, содержат фрагменты исходного ОПЦ-агента и являются “живыми”. Их концентрация равна разности начальной $[ОПЦ]_0$ и текущей $[ОПЦ]$ концентрации передатчика. Кроме них в системе может присутствовать некоторое количество “мертвых” цепей, образующихся в результате бимолекулярного обрыва макрорадикалов. Если обрыв происходит по механизму рекомбинации, то число “мертвых” цепей определяется числом распавшихся к данному моменту времени молекул инициатора.

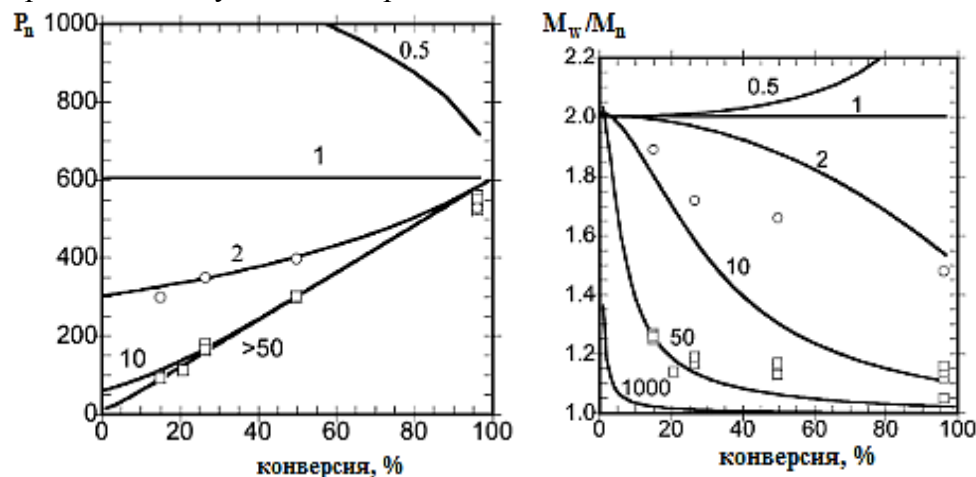


Рисунок 8.8. Теоретические зависимости среднечисловой степени полимеризации P_n (слева) и дисперсности M_w/M_n (справа) от конверсии мономера при ОПЦ-полимеризации под действием ОПЦ-агентов, характеризующихся разным значением C_n . Численные значения C_n указаны на рисунке.

Способ оценки C_n определяется эффективностью ОПЦ-агента. В случае, когда расходом и ОПЦ-агента, и мономера M можно пренебречь, удобно использовать метод Майо. Если макромолекулы образуются главным образом за счет реакции передачи цепи на ОПЦ-агент, а образованием “мертвых” макромолекул можно пренебречь, то $C_n \approx [M]_0 / (P_n [ОПЦ]_0)$, где P_n – среднечисловая степень полимеризации, $[M]_0$ и $[ОПЦ]_0$ – начальные концентрации мономера и ОПЦ-агента соответственно. Если ОПЦ-агент заметно расходуется на реакцию передачи цепи, то уже на ранних конверсиях такая оценка дает недостоверный результат. В этом случае экспериментально определяют изменение концентрации ОПЦ-агента и мономера и рассчитывают C_n по уравнению:

$$C_n = \frac{k_p}{k_t} \approx \frac{d(\ln[ОПЦ])}{d(\ln[M])} \quad (8.VII)$$

Текущую концентрацию мономера можно определить из кинетики полимеризации, а ОПЦ-агента – из анализа молекулярно-массовых характеристик полученного полимера (сравнивая теоретическую и экспериментальную степень полимеризации) или по данным ЯМР-спектроскопии. Тогда уравнение (8.VII) можно преобразовать следующим образом:

$$C_n = \frac{\ln(1-q_{ОПЦ})}{\ln(1-q)} \quad (8.VIII)$$

где $q_{ОПЦ}$ и q – конверсия ОПЦ-агента и мономера соответственно.

В таблицах 8.11 и 8.12 приведены данные для значений C_n , определенных в полимеризации некоторых мономеров под действием дитиобензоатов и тритиокарбонатов. Видно, что для стирола и акрилатов многие ОПЦ-агенты являются эффективными, тогда как для ММА таких агентов существенно меньше. Это неудивительно, т.к. направление фрагментации интермедиата Int1 (реакция 8.52) определяется не только активностью радикала роста, но и стерическими, а также полярными факторами. Стоит отметить, что температура мало влияет на значение C_n . Например, для полимеризации стирола в присутствии бензилдитиобензоата эффективная энергия активации E_{Cn} составляет $-(17.2 \pm 6.7)$ кДж/моль, т.е. значение энергии активации реакции передачи цепи ($E_n = E_{Cn} + E_p$) сопоставимо со значением энергии активации реакции роста цепи (E_p), которая составляет 32.5 кДж/моль.

Таблица 8.11. Значения C_p в полимеризации виниловых мономеров с некоторыми дитиобензоатами и тритиокарбонатами

ОПЦ-агент	мономер	C_p
Бензилдитиобензоат $\text{PhC(=S)SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол (60°C)	220
	Стирол (70°C)	200
	Стирол (80°C)	175
	ММА (80°C)	0.2
Трет-бутилдитиобензоат $\text{PhC(=S)SC(CH}_3)_3$	Стирол (60°C)	110
	нБА (60°C)	100
	нБА (90°C)	40
	ММА (80°C)	0.7
Цианизопропилдитиобензоат $\text{PhC(=S)SC(CH}_3)(\text{CN})(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	ММА (80°C)	40
4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты $\text{PhC(=S)SC(CH}_3)_2\text{CN}$	ММА (80°C)	>50
Дибензилтрितिокарбонат $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC(=S)SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол (80°C)	53
	нБА (80°C)	70
	тБА (80°C)	40
Ди-трет-бутилтрितिокарбонат $(\text{CH}_3)_3\text{CSC(=S)SC(CH}_3)_3$	ВА (80°C)	>200
S-тиобензоил(тиогликолевая кислота) $\text{PhC(=S)SCH}_2\text{COOH}$	Стирол (80°C)	5
S,S'-бис(метил-2-изобутират)трितिокарбонат $(\text{COOCH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{CSC(=S)SC(CH}_3)_2(\text{COOCH}_3)$	ММА (80°C)	1

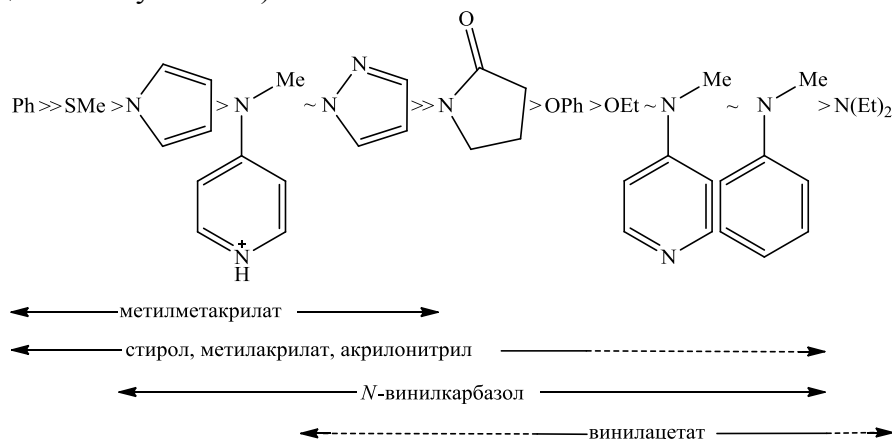
Таблица 8.12. Значения C_p для полиОПЦ-агентов в полимеризации виниловых мономеров

полиОПЦ-агент	мономер	C_p
Полистиролдитиобензоат	Стирол	> 1000
Полиметилметакрилатдитиобензоат	ММА	> 300
Поли(н-бутилакрилат)дитиобензоат	нБА	> 300
Полистиролтрितिокарбонат	Стирол	>1000
Поли(н-бутилакрилат)трितिокарбонат	нБА	> 200
Поли(трет-бутилакрилат)трितिокарбонат	тБА	> 200
Полиметилметакрилаттрितिокарбонат	ММА	> 100

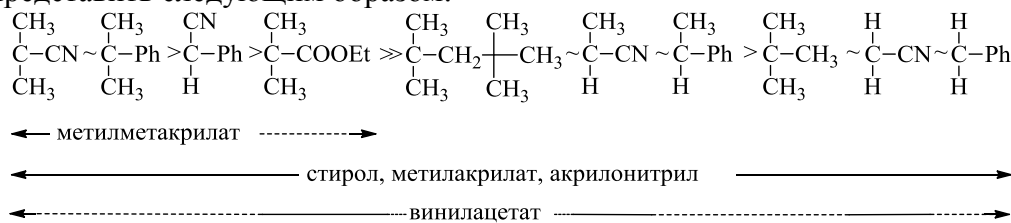
Сравнение значений C_p для низкомолекулярных и полимерных ОПЦ-агентов (табл. 8.11 и 8.12) приводит к выводу о том, что активность полимерного ОПЦ-агента в реакции передачи цепи всегда выше (и, как правило, – много выше), чем низкомолекулярного ОПЦ-агента. Этот результат напрямую вытекает из механизма реакции (8.53) и связан с тем, что фрагментация Int_2 всегда эффективна, т.к. в любом случае она приводит к образованию полимерного ОПЦ-агента и высвобождению макрорадикала, способного к участию в реакции роста цепи. **В этом заключается существенное отличие ОПЦ-процесса от реакций обратимого ингибирования и инифертерной полимеризации;** для этих процессов характерно уменьшение константы скорости реинициирования с увеличением длины цепи.

Поскольку строение уходящей R и стабилизирующей Z групп ОПЦ-агента оказывает непосредственное влияние на его эффективность, эти группы должны быть выбраны в соответствии с рядом соображений. Группа Z влияет на стабильность радикальных интермедиатов, т.е. на скорость их распада (фрагментации). ОПЦ-агенты со стабилизирующей фенольной группой практически не влияют на кинетику полимеризации метакрилатов, но замедляют полимеризацию акрилатов и стирола и ингибируют полимеризацию виниловых эфиров. В то же время, ОПЦ-агенты со слабо стабилизирующими группами типа $-\text{NR}_2$ в дитиокарбаматах или $-\text{OR}$ в ксантатах являются эффективными для виниловых эфиров, но

неэффективными для стирола и акрилатов. Ниже приведены стабилизирующие группы в порядке убывания их эффективности, а также их применимость в полимеризации некоторых мономеров (пунктирной линией обозначены Z группы с эффективным применением лишь в определенных условиях):



Группа R должна быть лучшей «уходящей» группой, чем присоединившийся радикал и образовывать достаточно активный радикал, чтобы быть способной инициировать рост новой полимерной цепи. С этих позиций ряд «уходящих» групп для разных мономеров можно представить следующим образом:



Очевидно, что каждый ОПЦ-агент более или менее эффективен лишь для определенного круга мономеров. Мономеры, участвующие в полимеризации, принято разделять на активные и неактивные. Для активных мономеров (легко образующих радикал; стирол, акриловые и метакриловые мономеры) эффективными агентами ОПЦ являются соединения, в которых группа Z является электроноакцепторной, например, дитиоэфиры и тритиокарбонаты. При этом, полимеризацию неактивных мономеров такие агенты будут сильно замедлять. Для неактивных мономеров (винилацетат, N-винилпирролидон, N-винилкапролактан, винилхлорид) подходящими ОПЦ-агентами служат соединения, содержащие стабилизирующую группу с электронодонорной способностью: ксантаты и дитиокарбаматы, которые, в свою очередь неэффективны для активных мономеров.

В общем виде зависимость среднечисловой молекулярной массы M_n от конверсии для ОПЦ-процесса описывается уравнением:

$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[M]_0}{(1 - (1 - q)^{C_n})[OПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_i t})} M_m \quad (8.IX)$$

где $M_{\text{ОПЦ}}$ и M_m – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера, f – эффективность иницирования, k_i – константа скорости распада инициатора, t – время полимеризации, q – конверсия мономера, C_n – константа передачи на ОПЦ-агент. Для эффективного ОПЦ-агента при условии, что $[I]_0 \ll [OПЦ]_0$ или когда $\tau_{1/2, I} \gg t$, т.е. когда образованием цепей от распада инициатора можно пренебречь, уравнение (8.IX) упрощается:

$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0} M_m \quad (8.X)$$

Молекулярная масса образующегося полимерного ОПЦ-агента (первая «ступенька», реакция 8.52) определяется величиной константы передачи цепи на низкомолекулярный ОПЦ-агент, концентрацией ОПЦ-

агента и мономера: $M_n = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{[M]_0}{[\text{ОПЦ}]_0 C_n} M_M$. При высоких концентрациях (~ 0.1 моль/л) эффективного низкомолекулярного ОПЦ-агента величина ступеньки будет мала, и теоретическая зависимость M_n от конверсии будет удовлетворительно описывать экспериментальные данные. Однако при низких концентрациях эффективного ОПЦ-агента (менее 10^{-2} моль/л) величина ступеньки может стать заметной и будет наблюдаться отклонение зависимостей от уравнения (8.X).

В результате многократного “оживления” цепей значение дисперсности по ММ M_w/M_n будет снижаться от 1.6–2.0 до 1.1–1.2. С ростом отношения $[I]_0 : [\text{ОПЦ}]_0$ доля “живых” цепей уменьшается вследствие образования “мертвых” цепей в результате бимолекулярного обрыва макрорадикалов, и процесс все сильнее приближается к обычной радикальной полимеризации; при этом значение M_w/M_n , естественно, возрастает.

8.5.3. Кинетика полимеризации

В отличие от обычной радикальной полимеризации, где в общем случае в процессе участвуют только два вида активных частиц – радикалы роста и инициатора, при ОПЦ-полимеризации в реакционной системе дополнительно присутствуют радикалы $R^\bullet$ уходящих групп и радикальные интермедиаты. В зависимости от природы компонентов реакционной смеси и условий проведения процесса, реакции (8.52) и (8.53) могут перекрываться и значительную часть времени все радикальные интермедиаты могут присутствовать в реакционной среде одновременно. Их химическая активность зависит от природы мономера и ОПЦ-агента, поэтому кинетическое поведение разных полимеризационных систем достаточно сильно различается.

Если обобщить имеющиеся кинетические данные, то все системы можно разделить на две группы.

К первой группе относятся те системы, в которых ОПЦ-агент кинетически ведет себя как идеальный передатчик цепи, т.е. резко понижает ММ полимера, но практически не влияет на начальную скорость полимеризации. Эти закономерности характерны для полимеризации относительно активных мономеров (стирол, акрилаты) в присутствии тритиокарбонатов и ксантатов и для полимеризации метакриловых мономеров в присутствии ОПЦ-агентов всех известных классов. Квазистационарная концентрация радикалов роста в этом случае устанавливается быстро и практически не отличается от значения, характерного для классической радикальной полимеризации. Естественно, что в этих условиях (при сохранении высокой стационарной концентрации макрорадикалов) должен проявляться гель-эффект; его интенсивность и начало определяются концентрацией ОПЦ-агента и природой мономера. Интенсивность гель-эффекта для ОПЦ-процесса всегда меньше, чем в классической радикальной полимеризации, т.к. ММ полимера всегда ниже. Естественно, что появление гель-эффекта приводит к некоторому уширению ММР полимера, выделенного на глубоких конверсиях

Для систем второй группы, характерно 1) медленное по сравнению с классической радикальной полимеризацией установление квазистационарного состояния по концентрации макрорадикалов (протяженность нестационарного участка во времени определяется концентрацией ОПЦ-агента и температурой); 2) общее понижение скорости процесса по сравнению с классической радикальной полимеризацией. При этом на кинетических кривых может появляться индукционный период, длительность которого в зависимости от системы и условий проведения может составлять от минут до нескольких часов. Подобные закономерности характерны для полимеризации большинства мономеров под действием дитиобензоатов и для неактивных мономеров (винилацетат, N-винилпирролидон) с большинством ОПЦ-агентов. Замедление может быть вызвано несколькими причинами. Первая – медленная фрагментация интермедиатов, вторая – реакции обрыва с их участием (реакции 8.54 и 8.55). Медленная фрагментация интермедиатов (одного или обоих) приводит к тому, что пока в системе не установилась квазистационарная концентрация интермедиатов Int2 (реакция 8.53), часть радикалов роста «запасается» в форме интермедиатов Int1 и Int2 и концентрация активных центров в системе уменьшается. Чем стабильнее интермедиат, тем

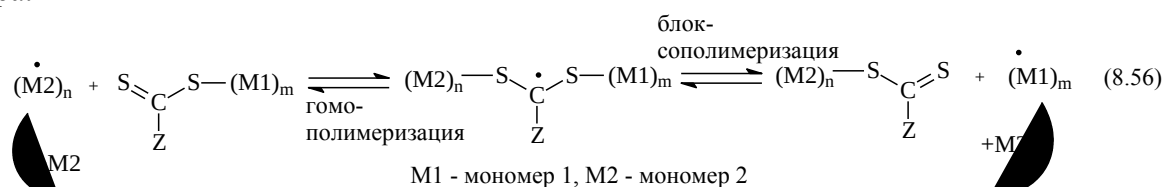
ниже концентрация радикалов роста и тем дольше устанавливается равновесие (реакция 8.53). Замедление полимеризации после установления стационарной концентрации Int2 вызвано протеканием реакций обрыва с участием интермедиатов. В этом случае скорость ОПЦ-полимеризации определяется выражением:

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 2 \frac{k'_t}{k_t} K[\text{ОПЦ}] + \frac{k''_t}{k_t} K^2[\text{ОПЦ}]^2, \quad (8.XI)$$

где K – константа равновесия (8.53), k'_t – константа скорости перекрестного обрыва интермедиатов (8.54), k''_t – константа скорости квадратичного обрыва интермедиатов (8.55), k_t – константа скорости квадратичного обрыва макрорадикалов.

8.5.4. Особенности практической реализации в синтезе блок-сополимеров

В синтезе блок-сополимеров следует придерживаться следующих общих правил. Первым должен быть синтезирован полимер с более легко уходящей группой, поскольку, в противном случае, при фрагментации радикальных интермедиатов в активном состоянии будут преимущественно отрываться макрорадикалы, образованные из звеньев второго мономера, и основным направлением реакции окажется гомополимеризация второго мономера:



Если заранее трудно сделать вывод в пользу очередности проведения полимеризации с мономерами M1 и M2, ее следует установить экспериментально: получение широкого или полимодального ММР свидетельствует о неправильном выборе порядка введения мономеров в реакцию. Ярким примером является блок-сополимеризация стирола и ММА в присутствии дитиоацетатов: при полимеризации стирола 50%-ное превращение ПММА с концевой дитиоацетатной группой происходит при конверсии стирола ~0.2 %, тогда как в обратной ситуации половина ПС с дитиоацетатной группой расходуется при конверсии ММА ~57%. Очевиден выбор ММА в качестве первого мономера. Таким образом, для успешного образования блок-сополимеров необходимым условием является быстрое расходование исходного полимерного ОПЦ-агента.

Второй важный момент заключается в выборе правильного соотношения концентраций инициатора и ОПЦ-агента (на первой стадии) и соотношения концентраций инициатора и полимерного ОПЦ-агента (на второй и последующих стадиях). Избыточная концентрация инициатора приводит к образованию достаточно большого числа “мертвых” цепей, не принимающих в последствии участия в образовании блок-сополимера.

Если необходимо синтезировать симметричный три- или мультиблок-сополимер, то количество стадий может быть уменьшено за счет использования бифункционального ОПЦ-агента, содержащего две одинаковые уходящие группы. Если в качестве такого ОПЦ-агента выступает, например, симметричный тритиокарбонат $R-SC(=S)S-R$, то для синтеза блок-сополимера полистирол-блок-полибутилакрилат-блок-полистирол на первой стадии полимеризуют полистирол, а на второй полибутилакрилат, т.к. новый мономер будет встраиваться между атомом серы и концевым звеном полимерного заместителя.

Синтез блок-сополимеров можно вести двумя способами: с выделением продукта на каждой стадии и по так называемой one-pot технологии, когда новая порция мономера и инициатора добавляются непосредственно в реакционную массу, полученную на предыдущей стадии, и продолжают синтез. Особенностью второго подхода является неизбежное появление некоторой переходной области с градиентной или статистической микроструктурой, поскольку 100%-ая конверсия мономера практически недостижима. Длина такого отрезка цепи зависит, естественно, от остаточной концентрации непрореагировавшего на первой стадии мономера и от соотношения активностей сомономеров.

Все сказанное выше относится к синтезу блок-сополимеров либо только из активных мономеров, либо только из неактивных. Совместить в структуре полимера блоки из мономеров, принадлежащих к различным группам, удастся только в редких случаях, причем

сама возможность не означает хорошего контроля ММ и узкого ММР продукта. В этом случае используют другие подходы.

Первый из них – приемы "click" химии (класс химических реакций, характеризующихся высоким выходом, модульным построением продукта и стереоспецифичностью). Для этой цели разработаны агенты ОПЦ, например, имеющие в уходящей группе R азидную или алкинильную группы (табл. 8.13). Полученные с их помощью полимеры можно легко объединить в блок-сополимер независимо от соотношения активностей образующих их мономеров, используя в качестве катализатора одновалентную медь.

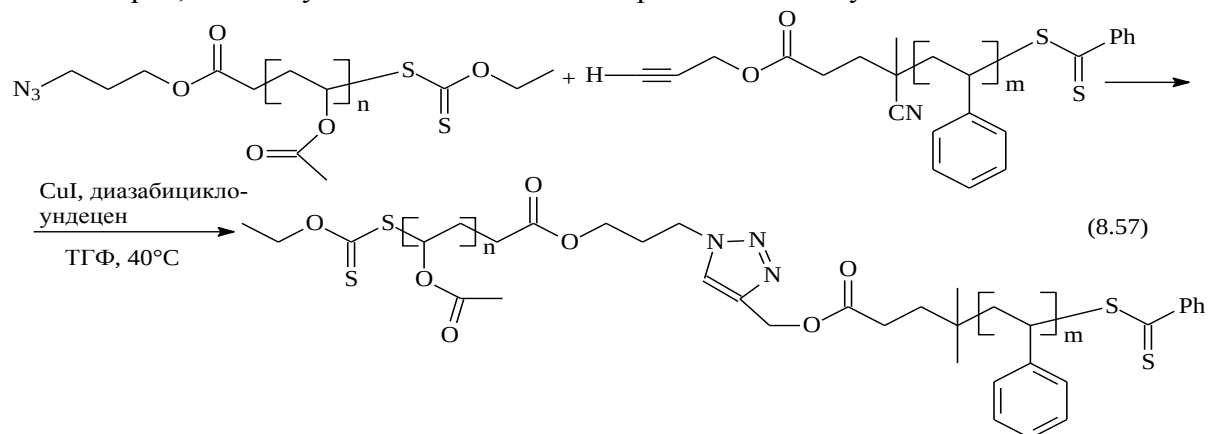
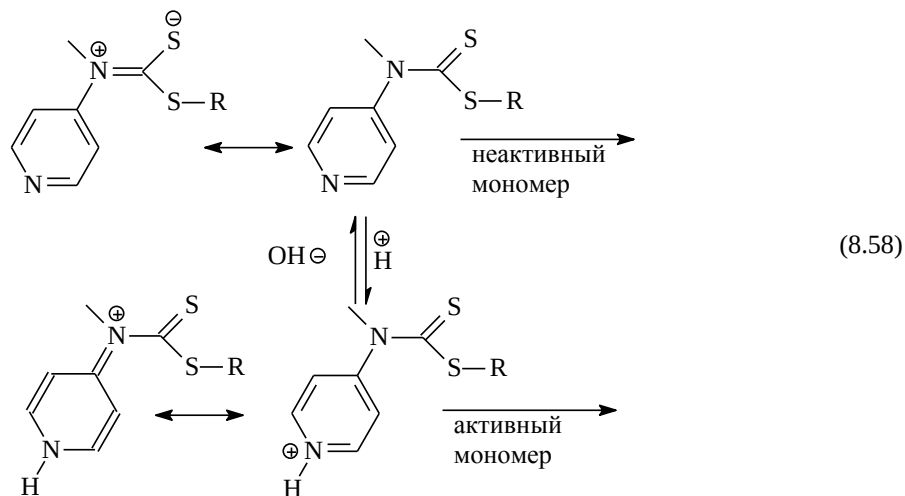


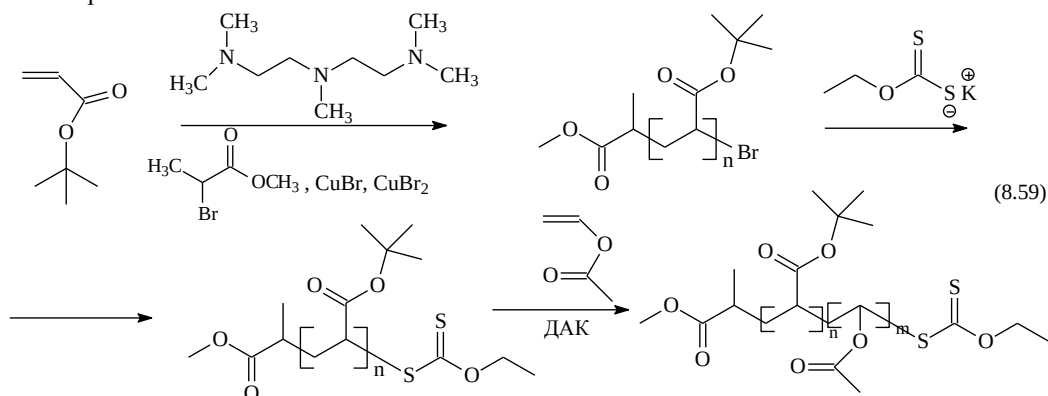
Таблица 8.13. Примеры ОПЦ-агентов, содержащих азидную и алкинильную группы

Тип	Z-группа	R-группа
Дитиоэфиры		
Тритиокарбонаты	$C_{12}H_{25}S-$	
	CH_3S-	
Ксантаты	C_2H_5O-	
	$N_3CH_2CH_2O-$	
Дитиокарбаматы		

Другой прием основан на "переключении" активности тиокарбонилтио-группы. Метод основан на применении в качестве ОПЦ-агентов N-4-пиридинил-N-метилдитиокарбаматов, легко переходящих из кислотной в основную форму. Причем в первой они обеспечивают хороший контроль при полимеризации активных мономеров, а в основной – неактивных. Это наиболее оптимальный путь синтеза блок-сополимеров из мономеров разной активности.



Еще один способ основан на совмещении полимеризации с переносом атома с ОПЦ-полимеризацией. Вначале получают блок активного мономера в полимеризации с переносом атома с последующим преобразованием концевой группы брома, например, в ксантатную группу и затем проводят ОПЦ-полимеризацию неактивного мономера:



ОПЦ-процесс, позволяет не только осуществлять контролируемый синтез блок-сополимеров различной архитектуры, но и "собирать" формирующиеся блок-сополимеры в наноразмерные надмолекулярные объекты заданной морфологии. Этот подход называется Polymerization-Induced Self-Assembly (полимеризация, вызывающая самоорганизацию). Например, при образовании амфифильного блок-сополимера в растворе, селективном по отношению к одному из блоков, может происходить его самосборка в мицеллярные агрегаты. Такой процесс может начинаться в гомогенных условиях и сопровождаться переходом к гетерофазной полимеризации при достижении критической длины "растущего" блока. Стабильность образующейся дисперсии и морфология частиц, а также качество контроля ММР блок-сополимера определяются множеством факторов: химической природой мономеров, термодинамическим качеством растворителя, стабилизирующей способностью блоков, соотношением концентраций компонентов и длины гидрофобного и гидрофильного блоков и т.д. Другой вариант, в котором блок-сополимеры формируют при синтезе структурированных дисперсий частиц, реализуется в условиях безэмульгаторной эмульсионной полимеризации. В этом случае используется полимерный прекурсор, обычно гидрофильный полимер, который стабилизирует образующиеся полимерно-мономерные частицы (выполняет функцию ПАВ) и инициирует образование блок-сополимера при полимеризации гидрофобного мономера (является полимерным ОПЦ-агентом).

8.5.5. Сополимеризация в условиях обратимой передачи цепи

При проведении ОПЦ-сополимеризации естественно возникает вопрос о выборе эффективного ОПЦ-агента. Наиболее очевидным является применение агента, эффективного в гомополимеризации обоих мономеров. В этом случае качественно безразлично, звено ка-

кого именно мономера находится на конце растущей цепи: в обоих случаях распад интермедиата Int1 (реакция 8.52) приводит к образованию полимерного ОПЦ-агента. При этом независимо от состава мономерной смеси будет образовываться сополимер с узким ММР.

При сополимеризации пары мономеров, для одного из которых ОПЦ-агент является эффективным, а для второго – мало- или неэффективным, “полезными” с точки зрения контролируемого синтеза будут только те реакции, в которых участвуют макрорадикалы $P_n^\bullet$, содержащие на конце звено того мономера, для которого ОПЦ-агент эффективен. Чем ниже доля таких реакций, тем больше длина “ступеньки”, на которую прирастает цепь сополимера между двумя эффективными актами обратимой передачи цепи. В результате должно происходить понижение общей эффективности ОПЦ-агента по сравнению с гомополимеризацией первого мономера, но развитию процесса по “живому” механизму это помешать не может.

Важным моментом для реализации ОПЦ-процесса в случае, когда ОПЦ-агент эффективен только для одного мономера, является относительная активность мономеров в сополимеризации. Чем существеннее разница в константах сополимеризации мономеров и выше доля мономера, для которого ОПЦ-агент эффективен, тем больше вероятность его нахождения на конце цепи радикала роста и лучше контроль ММР сополимера.

В любой сополимеризации последовательность включения мономеров в макромолекулу задается на стадии роста цепи и определяется константами сополимеризации (r_1 , r_2) и соотношением мономеров в мономерной смеси. Отсюда следует вывод о том, что в радикальной сополимеризации с обратимой деактивацией цепи, в которой «оживление» макромолекул происходит достаточно часто, контролировать микроструктуру цепи можно, изменяя направленным образом: 1) состав мономерной смеси в ходе синтеза; 2) относительную активность мономеров в сополимеризации. В результате такого воздействия можно получить не только статистические, но и градиентные, а также блочные сополимеры разного строения.

Спонтанно градиентные сополимеры образуются только в случае использования разноактивных мономеров. Условием их формирования, как уже обсуждалось в главе 5, является существенное изменение мгновенного состава сополимера в течение сополимеризации. В этом случае градиент задается правильным выбором состава мономерной смеси.

Однако для достаточно большого количества пар мономеров в радикальной сополимеризации разница в их активностях не велика. В этом случае мгновенный состав сополимера можно регулировать, задавая скорость введения одного или обоих мономеров в сополимеризацию. При этом вводить с регулируемой скоростью можно как более активный, так и менее активный мономер, добиваясь создания нужного градиента.

Используя этот прием, можно решить и обратную задачу: получить статистический сополимер из мономеров разной активности, которые в обычных условиях образуют градиентный сополимер.

Изменения кажущейся активности мономеров добиться сложнее. Это можно сделать при использовании мономеров разной полярности путем изменения полярности растворителя. Этот подход основан на эффекте избирательной сольватации и заключается в том, что в зависимости от полярности растворителя активный центр будет обогащен или полярным мономером (в неполярном или малополярном растворителе), или более активным мономером (в полярном растворителе). Более того, данный эффект будет проявляться и при использовании полярного и неполярного полимерного ОПЦ-агента (впрочем, аналогичный результат можно получить и в процессах обратимого ингибирования при использовании полярного и неполярного полимерного алкоксиамина).

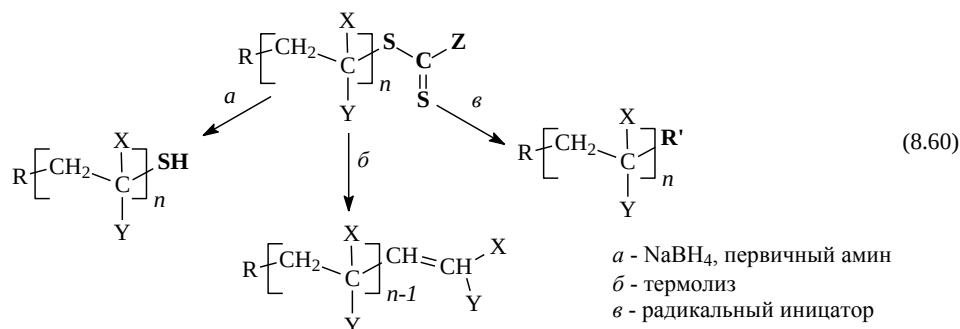
8.5.6. Достоинства и недостатки метода

К достоинствам полимеризации с обратимой передачей цепи следует отнести:

- наиболее широкий круг мономеров, чем в полимеризации с обратимым ингибированием и с переносом атома;
- простота синтеза наиболее популярных агентов ОПЦ;
- возможность проведения контролируемого синтеза в любых средах (полярных и неполярных, органических и водных, гомо- и гетерофазно, при повышенном давлении и сверхкритических условиях и т.д.);
- широкий интервал температур реакции;

- широкие возможности для макромолекулярного дизайна;
- востребованность в промышленности.

В ОПЦ-процессе можно выделить следующие недостатки. Во-первых, для нее часто характерно замедление и даже ингибирование полимеризации. Решением этой проблемы является выбор подходящего ОПЦ-агента. Во-вторых, полученные полимеры, особенно сравнительно небольшой ММ, имеют окраску от красной до желтой в зависимости от природы группы Z и запах (при наличии остаточного ОПЦ-агента). Эту проблему можно решить удалением концевой ZC(=S)S-группы. Такие методы разработаны и легко осуществимы:



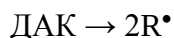
Как и полимеризация с переносом атома, ОПЦ-процессы оказались востребованы в промышленности. Начиная, с 2000-х г.г. компания Rhodia стала активно разрабатывать и внедрять блок-сополимеры, полученные с помощью ксантатов в качестве стабилизаторов обратных эмульсий (Rhodibloc® RS, неионный амфифильный блок-сополимер), загустителей для нефтепромыслового рынка (Solvay Rhodibloc® FL), влагоудерживающих добавок (Rhodibloc® FL-A, FL-D и FL-X) на основе блок-сополимеров полиакриловой кислоты и др. Solvay Novacare разработала технологию полимеризации (PISA), позволяющей получать мультиблочные амфифильные сополимеры, которые применяют для гидроразрыва пласта, при добыче нефти, а также технологию получения латексов поливинилиденхлорида безэмульгаторной эмульсионной полимеризацией. Другим примером коммерческого использования ОПЦ-процесса является линейка модификаторов вязкости Asteric™ (звездообразных полиметакрилатных полимеров), разработанных компанией Lubrizol для применения в смазочных маслах для автомобилей.

8.6. Радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи

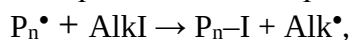
8.6.1. Полимеризация с переносом атома иода

Первым по времени типом полимеризации с вырожденной передачей (degenerative transfer) цепи стала радикальная полимеризация с переносом атома иода. Как это часто бывает, этот процесс был осуществлен намного раньше, чем поняли его природу. В конце 1970-х годов полимеризацию с переносом иода (Iodine Transfer Polymerization, ИТР) осуществил Татемото, который показал, что при сополимеризации 1,1-дифторэтилена с перфторпропиленом коэффициент полидисперсности сополимера можно понизить до 1.1 добавлением (CF₃)₂CFI. И только в 1995 году Матиашевский и Гэйнор представили этот процесс как обратимую вырожденную передачу цепи. Схему реакции можно представить следующим образом.

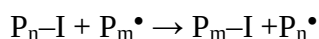
1. Иницирование (в качестве инициатора обычно используют ДАК) и рост цепи происходят таким же образом, как и в обычной радикальной полимеризации:



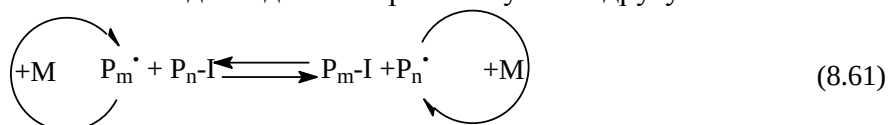
2. Ограничение цепи реализуется за счет передачи сначала на алкилиодид:



затем на концевую группу полимера:



В итоге процесс протекает по механизму обратимой передачи цепи за счет периодического переноса атома иода с одной макромолекулы на другую:



В качестве агентов передачи используются иодированные аналоги инициаторов полимеризации с переносом атома:

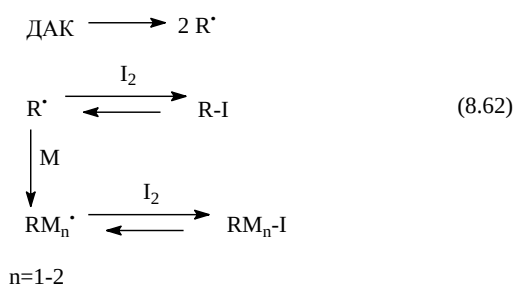
- алкилиодиды – CHI_3 , CH_3I , ClCH_2I ;
- арилиодиды – PhCH_2I , PhCHICH_3 ;
- эфиры и нитрилы – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{I}$.

Контролируемая полимеризация по механизму вырожденной передачей цепи на алкилиодиды описана для стирола, ММА, алкилакрилатов. Основное ее преимущество заключается в том, что в силу слабой связи C-I такую полимеризацию можно реализовать для неактивных мономеров, таких как винилацетат, винилхлорид, винилфторид, винилиденфторид и тетрафторэтилен (табл. 8.14), радикалы которых дают "мертвые" аддукты с нитроксислами или с атомами хлора и брома в полимеризации с переносом атома.

Таблица 8.14. Примеры характеристик полимеров, полученных полимеризацией с переносом иода.

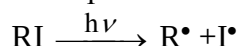
мономер	агент передачи	конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	95	1.3	1.3
метилакрилат	$(\text{CH}_3)_2\text{CICOOEt}$	93	12.1	1.1
ММА	I_2	91	19.2	1.5
стирол	PhCHICH_3	94	7.8	1.4
винилацетат	I_2	94	9.3	1.2
винилхлорид+винилацетат	PhCHICH_3	88	8.7	2.0

Как правило, все алкилиодиды неустойчивы, поэтому иногда в качестве контролирующего агента берут сам молекулярный йод. Поскольку йод является сильным радикальным ингибитором, в начале полимеризации наблюдается индукционный период, в течение которого образуются алкилиодиды:



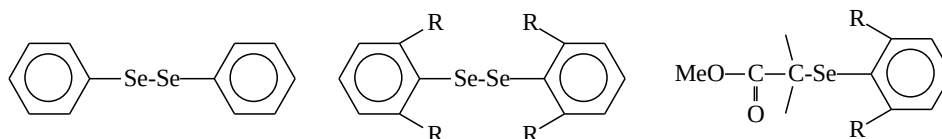
Далее процесс протекает по описанной выше схеме.

Интересно, что при облучении УФ-светом тех же самых систем происходит диссоциация связи C-I , и алкилиодиды начинают работать как фотоинифертеры:



8.6.2. Полимеризация с участием селен-, теллур-, сурьма- и висмут-органических соединений

В конце 1990-х годов было показано, что селенорганические соединения, такие как дифенилдиселенид и его производные:

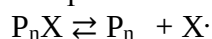


инициируют контролируемую радикальную фотополимеризацию стирола. По своему поведению в радикальной полимеризации дифенилдиселенид реагировал как типичный фотоинициатор. Его преимущество состояло в том, что как передатчик цепи он был на 2 порядка активнее, чем его серосодержащий аналог. Однако контроль ММ был невысоким, и, в частности, $M_w/M_n > 1.5$.

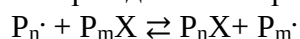
Еще более активными в реакции передачи цепи оказались некоторые теллур-, сурьма- и висмуторганические соединения. По порядку величина константы передачи цепи на Те-органические соединения составляет для полимеризации ММА около единицы, для стирола и акрилатов – несколько десятков и для винилацетата – несколько сотен.

В их присутствии полимеризация может протекать по двум механизмам:

– обратимого обрыва



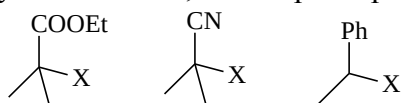
– вырожденной передачи цепи



где $X = \text{TeR}, \text{SbR}_2, \text{BiR}_2$

При фотополимеризации реализуется первый механизм, при термополимеризации стирола, ММА и акрилатов – оба, а при полимеризации неактивных мономеров – только второй.

В качестве контролирующих агентов, используются соединения, содержащие подвижную связь $\text{C}-\text{X}$; некоторые примеры даны ниже:



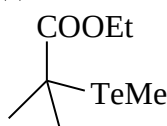
$X = \text{TeR}, \text{SbR}_2, \text{BiR}_2$; $R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3\text{Ph}$

По своей активности в реакции передачи цепи перечисленные вещества занимают промежуточное положение между алкилиодидами и ОПЦ-агентами (табл. 8.15). Основное преимущество Те-, Sb- и Bi-органических передатчиков состоит в их универсальности. С их помощью можно осуществить контролируемый синтез полимеров как активных, так и неактивных мономеров, например, винилацетата, винилпирролидона и т.п. (табл. 8.16).

Таблица 8.15. Значения константы передачи C_n при полимеризации стирола (60°C)

агент передачи цепи	C_n
ПС-I	3.5
ПС-TeMe	17
ПС-SbMe ₂	30
ПС-BiMe ₂	50
ПС-SC(S)Me	180

Таблица 8.16. ММ-характеристики полимеров, полученных методом вырожденной передачи цепи на глубоких конверсиях под действием Те-содержащего передатчика



мономер	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
стирол	3–80	1.07–1.3
акрилаты	10–100	1.08–1.3
метакрилаты	8–200	>1.4

N-винилпирролидон	3–80	1.06-1.3
N-винилимидазол	10	1.14
N-винилкарбазол	20	1.11
винилацетат	3–45	1.3–1.5

Однако у этого метода есть серьезный недостаток – нестабильность агентов передачи, а значит и полученных полимеров, по отношению к кислороду. Это делает метод неприменимым в промышленности и существенно снижает его синтетические возможности в лаборатории.

8.7. Заключение

В заключение этого раздела приведем таблицу, в которой сравним возможности разных методов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи с точки зрения контролируемого синтеза полимеров (табл. 8.17). Из общих соображений наиболее легкий путь от лабораторной ампулы до промышленного реактора среди представленных методов должен быть у ОПЦ-процесса (RAFT/MADIX). Это обусловлено сходством данного метода с обычной радикальной полимеризацией. Используются те же компоненты полимеризационной системы (за исключением ОПЦ-агента) и те же условия полимеризации. Раньше этому препятствовали ограниченная доступность ОПЦ-агентов и их высокая стоимость, однако эта проблема решена. Основное ограничение накладывается необходимостью удаления дитиокарбонильной группы ($ZC(=S)S-$), которое требуется в ряде приложений. Несмотря на то, что эти методы известны и стали рутинными, необходимость их применения, т.е. появление дополнительной стадии, увеличивают стоимость готового продукта.

Что касается полимеризации с переносом атома, то первоначально масштабирование под промышленные задачи было сложной задачей из-за необходимости высоких концентраций катализатора и их чувствительности даже к следовым количествам кислорода. Однако разработанные в последнее время методы с низким содержанием катализаторов – ARGET и ICAR – позволили решить эти проблемы. И в настоящее время этот метод занимает лидирующее положение в контролируемом синтезе полимеров в промышленности.

В 2021 г группа американских ученых провела сравнительный "рейтинг" методов полимеризации с переносом атома (ATRP) и обратимой передачей цепи (RAFT/MADIX). По пятибалльной шкале были оценены лучшие результаты в контролируемом синтезе полимеров от "0" – полное отсутствие контроля до "4" – высокая степень контроля ММ, подтвержденная в ряде работ (к сожалению, критерии остальных баллов не указаны). Полученные оценки приведены ниже. Таким образом, при условии устранения известных недостатков ОПЦ-процесса он сможет занять лидирующее положение среди остальных вариантов полимеризации с обратимой деактивацией цепи.

	RAFT/MADIX	ATRP
алкилакрилаты	4	4
акриламиды	4	3
стирол	4	4
алкилметакрилаты	4	4
метакриламиды	2	2
акриловая и метакриловая кислоты	3	2
акрилонитрил	2	2
винилкетоны	2	0
винилацетат	2	0
N-винилпирролидон	2	1

Таблица 8.17. Сравнительный анализ возможностей разных вариантов контролируемой радикальной полимеризации

	Обратимое ингибирование**	ATRP	RAFT/MADIX	вырожденная передача
универсальность	не применимо к полимеризации ММА и неактивных мономеров*	не применима к полимеризации кислот и неактивных мономеров	не применима к полимеризации диенов, первичных и вторичных аминов	наиболее универсальный метод
доступность	ограниченное количество коммерческих нитроксидов; низкая цена ТЕМПО и высокая цена "универсальных" агентов	доступность катализаторов на основе Fe и Cu и большого числа инициаторов; высокая цена лигандов и катализаторов на основе Ru	доступность наиболее популярных классов ОПЦ-агентов – триокарбонатов и ксантатов; ограниченная доступность переключаемых ОПЦ-агентов	ограниченная доступность и высокая цена агентов
ограничения на условия синтеза	высокая температура; нечувствительность к природе растворителя и pH; возможность проведения синтеза в водных растворах и дисперсиях	умеренные температуры; высокая чувствительность к природе растворителя, и особенно pH; возможность проведения синтеза в водных дисперсиях, но не в водных растворах	умеренные температуры; нечувствительность к природе растворителя, устойчивость к низким pH, чувствительность к высоким pH, возможность проведения синтеза в любых растворителях, включая воду и водные дисперсии	умеренные температуры и нечувствительность к природе растворителя
макромолекулярный дизайн	минимальные возможности	синтез макромолекул сложной архитектуры (максимальные возможности)	синтез сополимеров заданной архитектуры, более сложные подходы к синтезу макромолекул нелинейной архитектуры (большие возможности)	минимальные возможности
чистота продукта, токсичность	высокая чистота, нитроксиды не токсичны	загрязненность тяжелыми металлами, токсичны катализаторы на основе Cu и Ru, нетоксичны железные катализаторы	запах и слабая окраска для олигомерных продуктов, токсичность низкомолекулярных агентов	нестабильность на воздухе, токсичность агентов

* неактивные мономеры (винилацетат, N-винилпирролидон, винилхлорид и т.п.)

** без учета полимеризации с участием комплексов Co

Общее заключение к главам 5 – 8

Наконец, подытожим возможности живой ионной и контролируемой радикальной, полимеризации в контролируемом синтезе различных классов полимеров в виде таблицы

мономер	NO	Co	ATRP	RAFT/ MADIX	ВП	ЖА	GTP	ЖК	ИФ
стирол	+	–	+	+	+	+	–	+	–
метакрилаты	–	–	+	+	+	±	+	–	–
акрилаты	+	+	+	+	+	±	–	–	–
диены	+	–	±	–	–	+	–	–	–
акрилонитрил	+	+	±	+	–	–	–	–	–
(мет)акриловая кислота	+	–	–	+	–	–	–	–	–
винилхлорид	–	–	–	+	+	–	–	–	–
винилацетат	–	+	–	+	+	–	–	–	–
N-винилпирролидон	–	+	–	+	+	–	–	–	–
простые виниловые эфиры	–	–	–	–	–	–	–	+	–
изобутилен	–	–	–	–	–	–	–	–	+
гетероциклы	–	–	–	–	–	+	–	+	–
этилен, пропилен	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание: NO – обратимое ингибирование с участием нитроксидов, Co – обратимое ингибирование с участием комплексов Co, ВП – вырожденная передача цепи, ЖА – живая анионная полимеризация, ЖК – живая катионная полимеризация, GTP – полимеризация с переносом группы, ИФ – катионная полимеризация с участием инициаторов.

Таким образом, общие возможности радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи в контролируемом синтезе полимеров гораздо шире, чем у живых ионных процессов.