

УДК 541.64:547.21

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**М.Д.Ибрагимова, А.Г.Азизов, Ф.Ю.Юсифзаде, С.Д.Дадашова**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru*

Систематизированы и обобщены литературные данные в области контролируемого синтеза высокомолекулярных соединений по механизму псевдоживой радикальной полимеризации. Рассмотрены основные направления контроля роста цепи.

Ключевые слова: олигомеризация, радикальная полимеризация, контролируемая, псевдоживая

Поиск эффективных путей синтеза макромолекул с заданным комплексом физико-механических свойств является основной задачей химии высокомолекулярных соединений. При этом постоянно предъявляются все более жесткие требования по их составу и однородности молекулярно-массовых характеристик. В этом аспекте разработка путей контроля и управления процессом роста цепи с получением узкодисперсных полимеров, а также блок- и привитых сополимеров относится к приоритетным направлениям химии макромолекул.

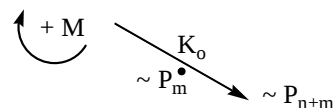
Благодаря методической и технологической простоте осуществления процесса как в блоке, так и в растворе, эмульсии и суспензии, хорошей воспроизводимости, широкому кругу мономеров различного класса, способных к полимеризации с участием инициаторов с высокой скоростью и конверсией, а также доступности большого числа инициаторов радикальная полимеризация продолжает оставаться основным способом синтеза полимерных материалов в промышленности.

Все это способствует росту исследований, проведенных в направлении синтеза макромолекул путем радикальной полимеризации в контролируемом режиме, в режиме «живых» цепей, где основным принципом является равновесие между «спящим» и «активным» состоянием

радикалов роста цепи. Результаты этих исследований являются одним из главных достижений химии высокомолекулярных соединений [1-6].

Первые работы в области контролируемой псевдоживой радикальной полимеризации появились на рубеже 80-90-х годов XX века, и к настоящему времени это направление является одним из перспективных в синтетической химии высокомолекулярных соединений [7-10].

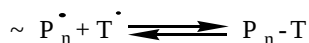
Для достижения контроля роста цепи необходимо снизить вероятность бимолекулярного механизма необратимого обрыва цепи взаимодействием радикалов роста цепи и, следовательно, суть механизма контролируемой радикальной полимеризации заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста с фрагментами инициатора или специальными добавками, вводимыми в полимеризат в каталитических количествах:



В определенных условиях лабильная концевая связь $\sim P_m - X$ распадается с образованием активного радикала, исходного или нового, который и продолжает рост полимерной цепи [1, 9].

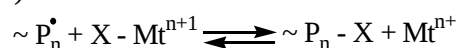
В зависимости от природы вводимых в систему функциональных добавок выделяют следующее три основные направления контроля роста цепи [3, 6, 8]:

- Полимеризация с использованием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization, SFRP);



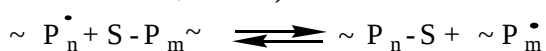
где: $\sim P_n^\bullet$ - полимерный радикал; $T^\bullet$ - агент «живой» полимеризации, стабильный радикал; $\sim P_n - T$ - аддукт взаимодействия макрорадикала; М- мономер.

- Полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).



где: $\sim P_n^\bullet$ - полимерный радикал; $X - Mt^{n+1}$ - агент «псевдоживой» полимеризации, галогенид переходных металлов в высшей степени окисления; М-мономер.

- Полимеризация с обратимым переносом фрагмента молекулы или группы атомов от одного радикала к другому – (Reversible Addition Fragmentation Transfer, RAFT).



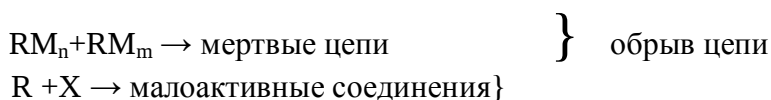
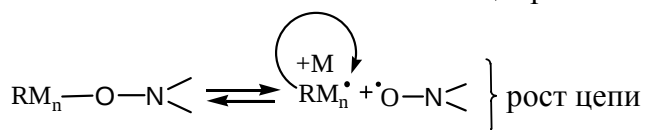
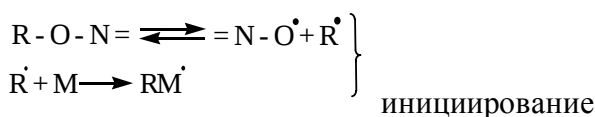
Где $\sim P_n^\bullet$, $\sim P_m^\bullet$ - полимерные радикалы,

$P_n - S$ - полимерная молекула, содержащая на конце группу атомов, перемещаемую от одного радикала к другому - агент «псевдоживой» полимеризации, М - мономер.

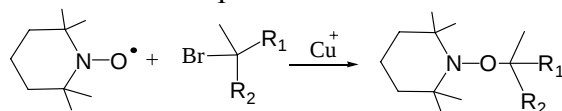
Несомненным достоинством контролируемой радикальной полимеризации, как отмечено в работах [1, 3, 8], является то, что осуществление процесса по механизму «живой» полимеризации позволяет получать полимеры с заданной молекулярной массой, узким молекулярно-массовым распределением, низкой композиционной однородностью, а также дает возможность проводить синтез блоксополимеров методом последовательной полимеризации мономеров, что обеспечивает сочетание ценных качеств обоих мономеров.

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из важных методов синтеза полимеров, сополимеров и блоксополимеров регулярного строения с участием стабильных нитроксильных радикалов, в основном 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМРО) и его производных [1, 6, 7, 11, 12].

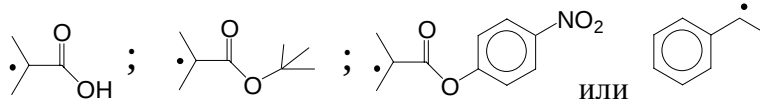
В последнее время взамен нитроксильных радикалов часто используют алкоксиамины, распадающиеся при нагревании на регулирующий нитроксильный и иницирующий алкильный радикалы. В случае применения алкоксиаминов в качестве источников нитроксильных радикалов, регулирующих рост макроцепи и одновременно инициаторов полимеризации, возможен точный расчет регулирующих параметров полимеризации, так как в этом случае известно соотношение иницирующих и регулирующих частиц [13].



Синтез высокомолекулярных соединений по контролируемому механизму с использованием в качестве регуляторов роста полимерной цепи нитроксильных радикалов описан в обзоре [14]. Показано, что варьирование структуры регуляторов роста цепи позволяет осуществлять контролируемый синтез полимеров на основе широкого круга мономеров и получать многофункциональные полимеры.



где $R_1 = \text{H}$ или Me , $R_2 = \text{COOH}$; $\text{COOC}(\text{CH}_3)$; CN , Ph ; COOPh-n-NO_2 .



Авторами установлена линейная зависимость молекулярной массы полимера от конверсии мономера, что указывает на псевдоживой характер полимеризации и показано, что при планировании полимеризации выбор иницирующего алкоксиамина имеет определяющую роль в осуществлении процесса по «живому» радикальному механизму. В случае применения алкоксиаминов с содержанием карбоксильных и фенольных фрагментов коэффициент полидисперсности продукта с ростом конверсии уменьшается.

Результаты исследований влияния природы растворителя на процесс «псевдоживой» радикальной полимеризации стирола с участием стабильного радикала ТЕМПО приведены в работе [16]. Авторами впервые подробно изучена кинетика процесса. В качестве растворителя использованы бензол, ДМФА, смесь гептан:бензол-6:4 по объему, концентрация стирола в растворе составляла 25.50% мас.

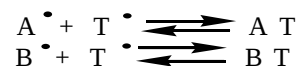
Показано, что главными факторами, определяющими характер псевдоживой полимеризации в растворе, является полярность среды и концентрация мономера. С переходом от неполярных растворителей к полярным в ряду гептан-бензол < бензол < ДМФА была установлена тенденция к увеличению константы псевдоживого равновесия; чем выше полярность растворителя, тем выше

В работе [15] приведены результаты исследований влияния структуры алкильного фрагмента иницирующего алкоксиамина на кинетику полимеризации, а также влияния реакции переноса атома водорода в ходе реакций обратимого ингибирования. Алкоксиамины, на базе хорошо известного регулятора полимеризации стирола – нитроксильного радикала ТЕМПО были синтезированы по схеме:

значение константы псевдоживого равновесия.

Механизм радикальной сополимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксилами определяется двумя основными факторами: способностью мономеров полимеризоваться по псевдоживому механизму и относительной активностью сомономеров.

Показано, что если оба мономера способны полимеризоваться в присутствии нитроксидов по «псевдоживому» механизму, то и их сополимеризация также должна протекать по этому механизму. При этом оба радикала роста реагируют с нитроксидом и образуют лабильные аддукты:



где $A\cdot$ и $B\cdot$ – радикалы роста с концевым звеном мономеров А и В. При их распаде радикалы роста «оживают» и продолжают цепь до следующего акта обратимого обрыва.

Однако для успешной реализации «живого» роста цепи совсем не обязательно, чтобы оба радикала образовывали лабильные аддукты. Псевдоживая сополимеризация в присутствии нитроксидов возможна и тогда, когда только один из сомономеров способен полимеризоваться по псевдоживому механизму с формированием аддукта с концевой лабильной связью [17, 18].

В работах [19,20] исследованием сополимеризации двух близких по химической природе систем (стирол-акрилонитрил; стирол-метакрилонитрил) с участием 2,2,6,6 – тетраметилпиперидина-1-оксила, авторы установили зависимость механизма сополимеризации от относительной активности мономеров. Показано, что в системах стирол-акрилонитрил, обогащенных последним, псевдоживой механизм сополимеризации определяет возможность формирования градиентных сополимеров, макромолекулы которых имеют плавное изменение состава от одного конца (с близким к чередующимся распределением звеньев) к другому (обогащенному акрилонитрилом).

Кинетическим анализом схемы образования макромолекул «живой» радикальной полимеризацией получены теоретические закономерности, устанавливающие связь между условиями проведения процесса и молекулярно-массовым распределением полученного полимера [21]. Полученный полимерный продукт представляет собой смесь макромолекул разной степени разветвленности и содержание в составе макромолекул с сверхразветвленным строением составляет не более одной трети от массы всего полимера.

В качестве регуляторов полимеризации виниловых мономеров были предложены дитретбутилгидроксиламин, 1-третбутил-3-фенил-1-окситриазен, 1,3-дифенил-1-окситриазен, металлосодержащие мономеры – производные стиролхромтрикарбонила, а также такие коммерческие соединения как 2-метил-2-нитропропан, С-фенил-N-третбутилнитрон, дихлорид титаноцена [8, 22]. Проведенными исследованиями экспериментально и теоретически обоснованы контролируемая радикальная полимеризация виниловых мономеров при температурном режиме 50-100°C с получением объемных, стерически затрудненных стабильных радикалов – регуляторов радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования непосредственно в полимеризующейся массе (in situ).

Контролируемая радикальная гомополимеризация стирола и сополимеризация его с эфирами метакриловой кислоты изучена с использованием в качестве регулятора роста цепи свободного стабильного радикала 4-карбоксиамид-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила [23-29]. Наблюдаемый линейный рост молекулярной массы продуктов полимеризации стирола и сополимеризации его с эфирами метакриловой кислоты, а также относительно низкий коэффициент показателя полидисперсности ($M_w/M_n = 1.1$) образцов полистирола и его сополимеров ($M_w/M_n = 1.72-2.5$) свидетельствуют о протекании процесса по псевдоживому механизму. Полученные функционализированные макромономеры стирола были использованы как макроинициаторы для проведения пост-полимеризации и блок-сополимеризации.

Исследована радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии систем $ROOH-MeL_n$, в температурном интервале 50-120°C с использованием в качестве инициатора гидропероксидов кумола, третбутила и катализатора N,N-диэтил- дитиокарбонатов Co(III), Mn(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Cr(III) с получением макромономеров, способных к дальнейшей полимеризации и сополимеризации введением новой порции мономера [30].

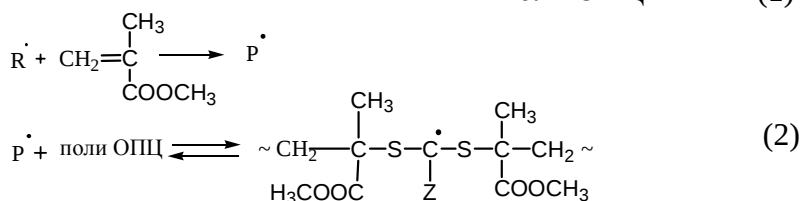
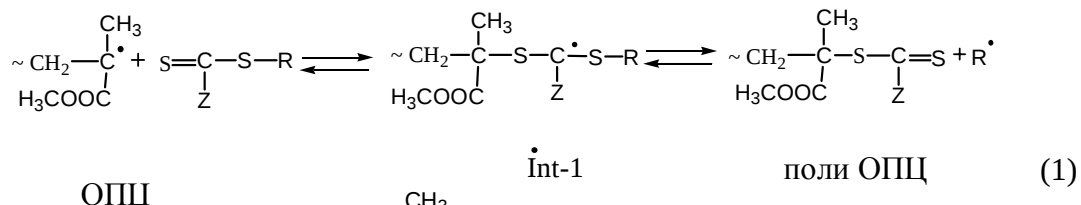
В настоящее время для контролируемого синтеза полимеров широко применяется процесс псевдоживой радикальной полимеризации, протекающий по механизму обратимой передачи цепи – ОПЦ (RAFT - reversible addition fragmentation chain transfer) [17].

Этот метод является наиболее простым и эффективным приемом псевдоживой радикальной полимеризации, позволяющий синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и узкой полидисперсностью [30]. Применение этого метода открывает широкие возможности для осуществления макромолекулярного дизайна и позволяет получать специфические материалы с богатыми функциональными возможностями –

блоксополимеры [31], звездообразные [32, 33] и гребнеобразные полимеры [34].

Контролируемая полимеризация по механизму обратимой передачи цепи кроме элементарных реакций классической радикальной полимеризации (иницирование, рост цепи) включает и реакции, обеспечивающие контролируемый синтез

полимеров, в частности присоединение растущего радикала к низкомолекулярному агенту «псевдоживой» полимеризации (ОПЦ) с последующей фрагментацией промежуточного интермедиата с образованием полимерного агента передачи цепи [35]. По ОПЦ механизму реакция протекает по следующей схеме:



Присоединение олигомерного радикала роста $\text{R} \cdot$ к ОПЦ агенту с образованием радикального интермедиата Int-1 определяет стадию передачи цепи в ОПЦ-полимеризации. Распад Int-1 происходит как с обратимостью реакции образования, так и с отрывом уходящей группы в виде радикала $\text{R} \cdot$ и образованием нового ОПЦ-агента (полиОПЦ). Полученный радикал $\text{R} \cdot$ в присутствии мономера необратимо присоединяется, и начинает новую цепь. Эффективность исходного ОПЦ-агента определяется легкостью отщепления уходящей группы R.

Большинство работ в этом направлении посвящены исследованию полимеризации мономеров винилового ряда, таких как стирол и производные акриловой кислоты [36-38].

Активность ОПЦ-агентов в сополимеризации сильно зависит от природы мономера. Показано, что многие ОПЦ-агенты пригодны для полимеризации стирола, а для полимеризации ММА число таких агентов существенно меньше [39].

В реакции полимеризации стирола высокой активностью в качестве ОПЦ-агентов обладают дитиобензоаты $(\text{Ph} - \text{C}(=\text{S}) - \text{S} - \text{R})$ с уходящими группами $\text{R} =$

$-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ и т.д. [38].

В частности, из перечисленных дитиобензоатов относительно активными в реакции полимеризации метилметакрилата оказались только соединения с $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [39].

Результаты исследований ОПЦ полимеризации метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов с различными уходящими группами приведены в работах [38-40]. В отличие от ОПЦ полимеризации стирола и акрилатов в исследуемых системах методом ЭПР не наблюдается образования радикальных интермедиатов, т.е. их стационарная концентрация ниже 10^{-2} моль/л. На основе результатов исследования влияния природы уходящей группы в дитиобензоатах общей формулы $\text{Ph} - \text{C}(=\text{S}) - \text{S} - \text{R}$ [где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$] на активность ОПЦ-агента предложен эффективный способ синтеза узкодисперсного полиметилметакрилата ($M_w/M_n = 1.2$) с контролируемой молекулярной массой [35].

Синтез узкодисперсных сополимеров стирола и метилметакрилата можно осуществить с использованием в качестве

агентов обратимой передачи цепи низкомолекулярных дитиобензоатов, активных как в гомополимеризации обоих мономеров, так и в гомополимеризации только одного лишь стирола [40, 41]. Синтез узкодисперсных блоксополимеров ($M_w/M_n = 1.38-1.60$), с заданным строением и молекулярной массой блоков также можно осуществить и в присутствии ОПЦ-агентов, содержащих дитиобензоатную группу, по различающихся природой полимерного заместителя.

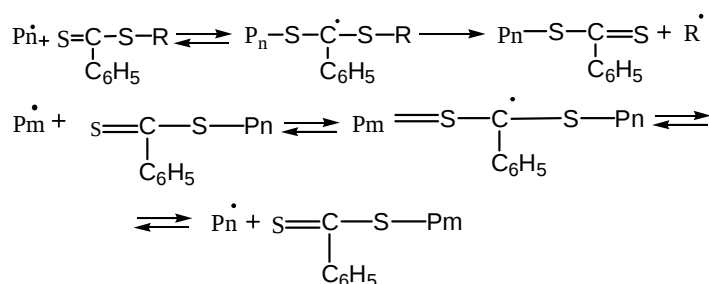
В реакциях гомополимеризации стирола и метилметакрилата по контролируемому механизму с участием 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты, ОПЦ-агента, независимо от состава сомономерной смеси с конверсией мономеров молекулярная масса полученного сополимера линейно растет и кривые молекулярно-массового распределения носят унимодальный характер [42, 43].

После исчерпания исходного ОПЦ-агента полимеризация протекает с участием поли-ОПЦ, способных к периодическому оживлению и продолжению роста цепи, что обеспечивает формирование узкодисперсных полимеров. Проведенными исследованиями найдены оптимальные условия для контролируемого синтеза узкодисперсных сополимеров стирола и метилметакрилата с заданным строением и молекулярной

массой, благодаря чему результаты работы позволяют заметно расширить возможности радикальной полимеризации для получения узкодисперсных статических и блок-сополимеров различного строения.

Установлена аналогичность кинетических закономерностей ОПЦ-сополимеризации стирола с метилметакрилатом и ОПЦ-гомополимеризации стирола в присутствии третбутилдитиобензоата в качестве агента обратимой передачи цепи [19, 40]. Наблюдаемые акты образования радикальных интермедиатов, ингибирование и замедление сополимеризации – все это является характерным для гомополимеризации стирола в присутствии указанного агента передачи цепи и не проявляется в случае полимеризации метилметакрилата.

Синтез узкодисперсных сополимеров N-винилпирролидона и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- α -фторакрилата в присутствии бензилдитиобензоата в качестве ОПЦ-агента описан в работе [44]. Процесс протекает с присоединением растущего радикала к низкомолекулярному ОПЦ-агенту с последующей фрагментацией промежуточного интермедиата с образованием полимерного агента передачи цепи, принимающего участие в процессе обратимой передачи цепи:



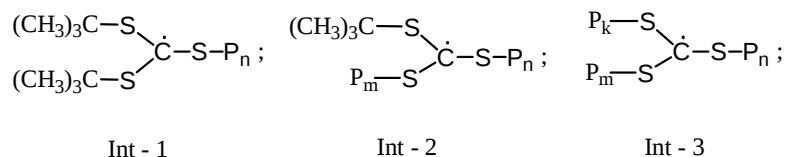
Установлено, что указанная реакция протекает по псевдоживому радикальному механизму с образованием узкодисперсных амфифильных сополимеров, которые могут найти применение в новых медицинских технологиях направленного транспорта лекарственных средств в липосомах, выполняющих роль наноконтейнеров и при стентировании.

Среди процессов контролируемой радикальной полимеризации в последнее время ведущее место занимает метод полимеризации с переносом атома галогена (ATRP) под действием комплексов металлов переменной валентности.

В работе [45] приведены результаты исследований контролируемой радикальной полимеризации винилпирролидона и N-винилсукцинимиды в присутствии

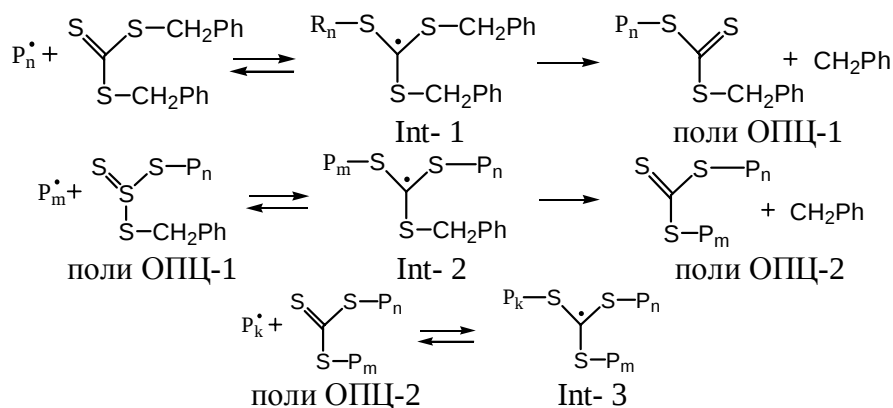
дитиобензоатов и тритиокарбонатов с получением узкодисперсного ($M_w/M_n \sim 1.3$) поли-N-винилпирролидона с молекулярной массой 10000, а также поли-N-винилсукцинимиды с молекулярной массой 1.600-3000, характеризующихся растворимостью в концентрированных растворах.

Установлена взаимосвязь между стабильностью радикальных интермедиатов, образующихся при полимеризации N-винилпирролидина и кинематическими закономерностями процесса.



Закономерности образования гомо- и сополимеров различного строения на основе трет-бутилакрилата и н-бутилакрилата с участием агентов передачи цепи, в качестве которых использовали тритио-

карбонаты, описаны в работе [46]. Показано, что процесс протекает по трехстадийному механизму, что определяет возможность синтеза симметричных триблоксополимеров с использованием полимерных тритиокарбонатов:

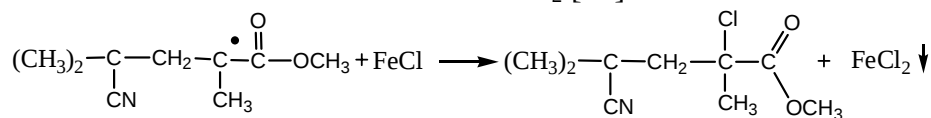


ОПЦ-полимеризация MMA в присутствии тритиокарбонатов, в частности S_2S^1 -бис-(метил-2-изобутират) тритиокарбоната, в отличие от полимеризации других мономеров протекает по двухстадийному псевдоживому механизму, что, по-видимому, связано со стерическими напряжениями в интермедиатах, создаваемыми ПММА-заместителями [42].

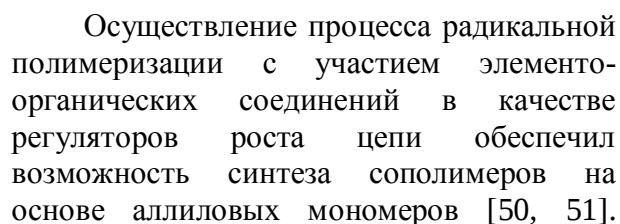
Относительно высокая эффективность полимерного ОПЦ агента по сравнению с низкомолекулярным позволяет осуществить направленный синтез до блоксополимеров на основе ПММА.

Известны методы контролируемой радикальной полимеризации метилакрилата [47], метилметакрилата [48, 49] и стирола [50, 51] с переносом атома галогена с использованием в качестве ATRP-агентов таких систем, как $\text{DAK}/\text{FeCl}_3/\text{PPh}_3$, DAK/FeBr_3 /ониевая кислота, DAK/FeCl_3 / изофталевая кислота, DAK/FeCl_3 / пиромеллитовая кислота.

Ингибирование роста цепи при радикальной полимеризации с участием FeCl_3 осуществляется за счет отрыва атома хлора макрорадикалом с образованием соли FeCl_2 [50]:



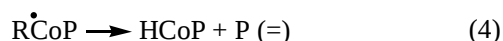
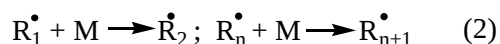
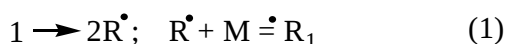
В работах [1, 4, 8, 57, 58] показано, что соединения двухвалентных лантаноидов являются эффективными одноэлектронными восстановителями и комплексы лантаноидов (II) и (III) инициируют «живую» анионную полимеризацию лактонов и метакрилатов при низких температурах с эффективным контролем стереохимии полученных макромолекул по схеме:



Известно, что аллиловые мономеры характеризуются исключительно высокой константой передачи цепи на мономер, что делает практически невозможным синтез полимеров или сополимеров на их основе путем классической радикальной полимеризации. Показано, что с участием элементо-органических инициаторов на основе триалкилборанов сополимеризацию аллилхлорида и аллилового спирта с (мет)акриловыми мономерами возможно осуществить до глубоких конверсий мономеров и указанные инициаторы оказывают регулирующее действие на состав и строение сополимера при концентрации 0.01 – 0.1 моль % [50, 59, 60].

Показано, что кобальтовый комплекс тетраметилпорфирина иницирует полимеризацию акрилатов с образованием гомо- и блоксополимеров и при этом наблюдается линейный рост среднечисленной молекулярной массы с конверсией мономеров и невысокие значения коэффициентов полидисперсности [61, 62].

Результаты исследований радикаль-



где 1- инициатор, М- мономер, RCoP - аддукт макрорадикала с кобальтпорфирином, HCoP - гибрид кобальтпорфирина, R(=) - полимерная цепь с ненасыщенным концевым звеном, RH - насыщенная полимерная цепь.

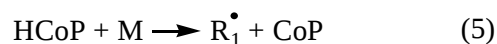
Реакция взаимодействия гидрида HCoP с мономером приводит к каталитической передачи цепи [65].

Показано, что применение комплексов порфирина Fe(III) в реакциях полимеризации MMA в массе, в присутствии пероксидного инициатора позволяет проводить процесс без гель-эффекта при 60 и 80°C. С конверсией мономеров в исследованном диапазоне концентраций порфирина наблюдается возрастание молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров с коэффициентом

ной полимеризации MMA в присутствии хлорсодержащих комплексов 5, 10, 15, 20 – тетраakis-(3¹,5¹-дитретбутилфенил) порфирина Fe(III) и 5, 10, 15, 20 – тетраakis-(3¹-бутоксифенил) порфирина Fe(III), отличающихся заместителями в фенильном кольце, а также в присутствии ацетатного комплекса 5, 10, 15, 20 – тетраakis-(3¹, 5¹-дитретбутилфенил) порфирина Co(III) описаны в работах [54, 63].

На сегодняшний день изучено относительно небольшое число металлопорфиринов, ограниченное в основном комплексами кобальта, родия и алюминия, которые позволяют проводить радикальную полимеризацию в контролируемом режиме.

Было показано, что кобальтпорфирины в реакциях полимеризации метакрилатов участвуют как в реакциях каталитической передачи цепи на мономер, так и в реакциях ингибирования [62-65]. Первичным актом при этом является взаимодействие кобальтпорфирина (CoP) и радикала с образованием аддукта:

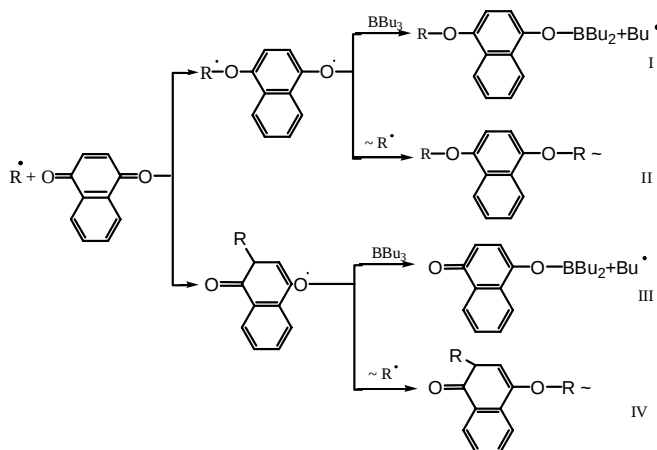


полидисперсности $M_w/M_n = 2.0-3.0$ [57]. С их участием также наблюдается снижение общей скорости процесса полимеризации, как и в случае большинства из известных на сегодняшний день регуляторов контролируемой радикальной полимеризации.

При блочной полимеризации MMA для подавления гель-эффекта используют различные варианты псевдоживой радикальной полимеризации. В частности, при осуществлении полимеризации по механизму с переносом атома с участием алкилгаллогенида и металла в низшей степени окисления молекулярная масса полученного ПММА, как правило, составляет не более $0.2 \cdot 10^6$ [66, 67]. При реализации механизма обратимой передачи цепи с использованием дитиокарбаматов

процесс протекает с образованием полимера с небольшим ММ [68]. В присутствии дитиобензоатов ММ составляет около $(0.5-0.6) \cdot 10^6$. Результаты исследований полимеризации ММА, характеризующегося молекулярной массой $(0.8-1.2) \cdot 10^6$, постполи-

меризацией ММА с участием форполимера с $ММ = (2-5) \cdot 10^4$, синтезированного радикальной полимеризацией мономера в присутствии три-н-бутилбора и 1,4-нафтохинона, приведены в работе [35]:



где I- «живые», II- «спящие», III и IV мертвые цепи.

Таким образом, анализ литературных данных последних лет свидетельствует о том, что контролируемая радикальная полимеризация является одним из интенсивно

развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений и обеспечивает синтез узкодисперсных композиционно-однородных полимеров, сополимеров различного строения и с контролируемой молекулярной массой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи. // Успехи химии. 2001. т. 70. №5. С. 486.
2. Odian G. Radical chain polymerization. // Principles of polymerization New York: Wiley. 2004.
3. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. // Chem. Rev. 2001. N 101. p. 3661.
4. Якиманский А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых эфиров. // ВМС. 2005. сер.С. т. 47. № 5. С. 1241.
5. Заремский М.Р., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации. // ВМС. 2001. т. 43. № 9. С. 1689.
6. Давыдов Е.Я., Гапонова И.С. Парийский Г.Б. Генерирование нитроксильных радикалов в полимерах при фотолизе церийаммонийнитрата. // ВМС. 2003. с. А. т.45. № 4. С. 581.
7. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P.Davis. Wiles-Interscience. 2002.
8. Гришин Д.Ф. Металлоорганические соединения как обратимые спиновые ловушки и регуляторы роста цепи в процессах радикальной полимеризации. // ВМС. 2008. т. 50. № 3. С. 373.
9. Королев Г.В., Марченко А.П. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей. // Успехи химии. 2000. т. 69. № 5. С. 447.
10. Wade A., Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski. Controlled/ living radical polymerization: Features, developments and perspectives. // Prog. Polym. Sci., 2007. N 32.p.93.www.eslevier.com/locate/ppolysci/
11. Заремский М.Р., Голубев В.Б. Живая трехмерная радикальная полимеризация на примере сополимеризации диметакрилатов со стиролом в присутствии

- алкоксиаминов. // ВМС. сер.С. 2001. № 5. С. 486.
12. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Гаджиева Т.А. Радиальная полимеризация по механизму «живых» цепей. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. № 10. 2(38). С. 145.
13. Bagryanskaya E., Berlin D., Cigmes D. // *Macromolecules*. 2006. v. 39. N 16. p.5298.
14. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Нитрокислые радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи. // Успехи химии. 2009. т. 78. № 6. С. 579.
15. Зубенко Д. П., Кирилук И.А., Маргус С., Чуйков И.П. Роль алкильного фрагмента иницирующего алкоксиамина в псевдоживой полимеризации стирола. // ВМС. 2010. т.52. № 6. С. 1030.
16. Заремский М.Ю., Чен-Синь, Орлова А.П., Голубев В.Б. Влияние природы растворителя на процесс псевдоживой радикальной полимеризации стирола под действием ТЕМПО. // ВМС. 2010. сер. Б. т.52. № 9.С. 1675.
17. Заремский М.Р., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Голубев В.Б. Механизм радикальной сополимеризация стирола с акрилонитрилом и метакрилонитрилом в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. // ВМС. 2008. сер. А. т. 50. № 4. С. 579.
18. Kazmair P.M., Daimon K., Georges M.K. Nitroxide-mediated living free radical polymerization: a rapid polymerization of styrene for the preparation of random>block and segmental. // *Macromolecules*. 1997. v.30. N 8. p.2228.
19. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Юлов В.В., Голубев В.Б. Контролируемый синтез сополимеров стирола в присутствии агентов обратимой передачи цепи. // ВМС. 2009. Т.51. № 7. С. 1196.
20. Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б. и др. Контролируемая радикальная азеотропная сополимеризация стирола и н-бутилакрилата в присутствии трет-бутилдитиобензоата. // ВМС. 2007. сер. А. т.49. № 9. С. 1606.
21. Курочкин С.А. Расчет молекулярно-массового распределения сверхразветвленных макромолекул, синтезируемых методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации. // ВМС. 2010. Сер. Б. т. 52. № 2. С. 360.
22. Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Фотополимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона // ВМС. 2006. т. 48. № 10. С. 1781.
23. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Меджидов А.А., Ахмедов В.С. и др. Радиальная полимеризация стирола в режиме «живых» цепей с участием нитрокислого инициатора-4-карбоксиамид-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2005. 4 (23). С. 75.
24. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Юсифзаде Ф.Ю., Насиров Ф.А. Сополимеризация стирола с бутоксиметилловым эфиром метакриловой кислоты в присутствии 4-карбоксиамидин 2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008. №1 (33). С. 56.
25. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Юсифзаде Ф.Ю., Гаджиева Т.А. Регулируемая полимеризация стирола и сополимеризация его с эфирами метакриловой кислоты в присутствии свободного радикала 4-карбоксиамид-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила. // III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 27-30 октября. 2009. Т.1. С. 188.
26. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Гаджиева Т.А. и др. Синтез олигомеров и соолигомеров регулируемой молекулярной массы и структуры методами радикальной и ионно-жидкостной олигомеризации. // Доклады НАНА. 2009. № 6. С. 70.
27. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Ахмедов В.С., Юсифзаде Ф.Ю. и др. Контролируемая радикальная сополимеризация стирола с глицидиловым эфиром метакриловой кислоты в присутствии стабильного свободного радикала. // Conference: Hierarchically Structured

- Polymers 30 May – 4 June, 2010 Gargnano, Lake Garda, Italy.
28. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Юсифзаде Ф.Ю. и др. Радикальная сополимеризация стирола с 5-метилбицикло-[2,2,1] гептил-2-акрилатом в присутствии 4-карбоксиамид-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила. // Азерб. химич. жур., 2010. № 3. С. 112.
29. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Ахмедов В.С. и др. Контролируемая гомо- и сополимеризация стирола с эфирами метакриловой кислоты. // IV Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров. Казань. 30 мая-4 июня 2011. С.11.
30. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F. et al. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer the raft process. // *Macromolecules*. 1998. v.31. N 16. p.5559.
31. Chong V.K., Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the Raft Process. // *Macromolecules*. 1999. v. 32. N 6. p. 2071.
32. Bernard J., Hao X., Davis T.P. et al. Synthesis of various glycopolymer architecture via RAFT polymerization: from block copolymers stars. // *Bioacromolecular*. 2006. v. 7. N 1. p. 232.
33. Kwak V., Goto A., Kamatsu K. et al. Characterization of pow-mass model 3-arm stars produced in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process. // *Macromolecules*. 2004. v. 37. N 12. p. 4434.
34. Chen V., Ving L., Yu W. et al. Poly(vinylidene fluoride) with grafted poly(ethyleneglycol) side chains via the Raft mediated process and prosize control of the copolymer membrans. // *Macromolecules*. 2003. v. 36. N 25. p.9451.
35. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // *ВМС*. 2008. сер.А. т.50. № 4. С. 565.
36. Moad G., Chiefari J., Chong Y.K. et al. Living free polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer. // *Polym. Int.*, 2000. v. 49. p. 993.
37. Perrier S., Barner – Kowollik C., Quinn J.F. et al. Origin of inhibition effects in the reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate. // *Macromolecules*. 2002. v.35. N 22. p.8300.
38. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J. et al. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer using dithiocabamates as chain transfer agents. // *Macromolecules*. 1999. v. 32. N 21. p. 6977.
39. Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad G.L., Moad G., Rizzardo E. et al. Thiocarbonylthio compounds(S=C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible. Effect of the activating group Z. // *Macromolecules*. 2003. v. 36. N 7. p. 2273.
40. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Контролируемая радикальная полимеризация стирола в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // *ВМС*. 2006. т.48. № 10. С. 1787.
41. Coote M.L., Zammit M.D., Davis T.P., Willet G.D. Copolymerization propagation kinetics of styrene and methylmetacrylate-revisited. // *Macromolecules*. 1997. v. 30. N 26. p.8182.
42. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Баскаков А.А. и др. Псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии S,S'-бис-(метил-2-изобутират)- тритиокарбоната. // *ВМС*. Сер.Б. 2010. т.52. № 3. С. 487.
43. Vana P., Quinn J.F., Davis T.P., Barner – Kowollik C. Recent advances in the kinetics of reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization. // *Aust. J. Chem.*, 2002. v. 55. p. 425.
44. Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Черникова Е.В. Контролируемая радикальная сополимеризация N-винилпирролидона и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- α -фторакрилата // *ВМС*. 2009. Сер.Б. т.51. № 3. С. 517.

45. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Филиппов А.Н. и др. Контролируемая радикальная полимеризация N-винилпирролидона и N-винилсукцинимиды в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединение-фрагментация. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1730.
46. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Трифилов М.Ю. и др. Контролируемый синтез акриловых гомо- и сополимеров в присутствии тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. // ВМС. Сер. А. т. 51. № 6. С. 982.
47. Teodorescu M., Gaynor S.G., Matyjaszewski K. Halide anions as ligands in iron-mediated atom transfer radical polymerization. // *Macromolecules*. 2000. v. 33. N 7. p.2335.
48. Moineau G., Dubois Ph., Jeqome R., Senninger T. Alternative atom transfer radical polymerization for MMA using FeCl_3 and AIBN in the presence of triphenylphosphine: An easy way to well-controlled PMMA. // *Macromolecules*. 1998. v.31. N 1. p.545.
49. Zhu S., Yan D., Zhang G. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with a new catalytic system, FeCl_3 isophtalic acid. // *J. Polym. Sci, Polym. Chem*. 2001. v. 39. N 6. p. 765.
50. Chen X.P., Qui K.V. Living radical polymerization of styrene with AIBN / FeCl_3 PPh_3 / initiating system via a reverse atom transfer radical polymerization process. // *Polum. Int*. 2000. v. 49. N 11. p. 1529.
51. Wang G., Zhi X., Cheng Z., Zhu J. Atom transfer radical polymerization of styrene initiated by the novel initiator 2-bromo-2-nitropropane. // *Eur. Polum. J*. 2003. v. 39. N 11. p. 2161.
52. Булгакова С.А., Тумакова Е.С., Семчиков Ю.Д. Контролируемая полимеризация метилметакрилата в присутствии системы FeCl_3 комплексообразователь // ВМС. 2009. сер. Б. т. 51. № 10. С. 1824.
53. Moineau G., Minet M., Dubois Ph. et al. Controlled radical polymerization of (meth)acrylates by ATRP with NiBr_2 as catalyst. // *Macromolecules*. 1999. v.32. N 1. p.27.
54. Li P., Qui K.V. Nickel-mediated living radical polymerization of styrene in conjunction with tetraethythuram disulfide. // *Polymer*. 2002. v. 43. N 22. p. 5873.
55. Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф. Полимеризация стирола и метилметакрилата с использованием каталитической композиции на основе дибромида 1,2-бис (дифенилфосфино)этанникеля // ЖПХ. 2010. т. 83. № 5. С. 843.
56. Султанов Э.Ю., Горшкова М.Ю., Семенистая Е.Н., Хотимский В.С. «Живая» полимеризация 4-метил-2-пентина и триметилсилид-1-пропиона на катализаторе $\text{NbCl}_5\text{-PhSn}^1$. // ВМС. 2008. сер. Б. т. 50. № 11. С. 2053.
57. Гусев С.И., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Зайцев С.Д. Иодид иттербия (II) как агент одновременного контроля молекулярно-массового распределения и стереохимии полиметилметакрилата. // ВМС. 2008. сер. А. т. 50. № 12. С. 2188.
58. Evans W.J. Perspectives in reductive lanthanide chemistry. // *Coord. Chem. Rev.*, 2000. v. 206-207. p. 263.
59. Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization. // *Chem. Rev.*, 2001. v. 101. N 9. p. 2921.
60. Kamigaito M., Ando L., Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization. // *Chem. Rev*. 2001. v. 101. N 12. p. 3689.
61. Wayland B.B., Poszmik G., Mukerjee S.L. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes.// *J. Am. Chem. Soc*. 1994. v. 116. N 17. p. 7943.
62. Lu Zh., Fryd M., Wayland B. New life for living radical polymerization mediated by cobalt (II) metalloradicals. // *Macromolecules*. 2004. v.37. N 8. p.2686.
63. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Ионова И.А. и др. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии порфиринов Fe(III) и Co(II) . // ВМС. сер. Б. 2009. т. 51. № 4. С. 677.

64. Смирнова Б.Р., Плотников В.Д., Озерковский Б.В. и др. Катализ передачи цепи и строение олигомеров при радикальной полимеризации стирола в присутствии кобальтовых комплексов порфиринов. // ВМС. сер. А. 1981. т. 23. № 11. С. 2588.
65. Мокаков Ю.Б., Койфран О.И., Исламова Р.М. // Успехи химии порфиринов. СПб: НИИ химии, СПб ГУ. 2007. т. 5. С. 293.
66. Желтановская Т.Б., Федорчук С.В., Сыромятников В.Г. Процессы получения линейных блок-сополимеров. // Успехи химии. 2007. т.76. №8. С.795.
67. Rene N., Helmut K. et al. A new approach to multiblock copolymers using atom transfer radical coupling. // Polymers. 2005. №049.
68. Goto A. Satok, Tsujii Y., Fukuda T. et al. Mechanism and kinetics of RAFT-based living radical polymerizations of styrene and methylmethacrylate. // Macromolecules. 2001. v.34. № 8. p.402.

TƏNZİMLƏNƏN RADİKAL POLİMERLƏŞMƏ

T.A.İbrahimova, M.J.İbrahimova, A.H.Əzizov, F.Y.Yusifzadə, S.J.Dadaşova

Yüksək molekullu birləşmələrin «psevdocanlı» radikal polimerləşməsi mexanizmi ilə sintezinə dair ədəbiyyat materialı toplanaraq təhlil edilmiş, sistemləşdirilmiş və makrozəncirin uzanmasının tənzimlənməsinin əsas istiqamətləri göstərilmişdir.

Açar sözlər: oliqomerləşmə, psevdocanlı radikal polimerləşmə

CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION

T.A.Ibrahimova, M.J.Ibrahimova, A.H.Azizov, F.Yu.Yusifzade, S.D.Dadashova

The literary data in the controlled synthesis of high-molecular compounds as per mechanism of pseudo-living radical polymerization have been systematized and generalized. Main directions of the chain growth control examined.

Keywords: *oligomerization, pseudo-living radical polymerization*

Поступила в редакцию 12.02.2012