

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С
ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Электронное учебное пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий,
укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Химия высокомолекулярных соединений»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия»,
специальность 020101 «Химия»,

Нижний Новгород
2010

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. - 48 с.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса.

В настоящем пособии рассмотрены основные современные подходы к проведению синтеза полимеров в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа, в том числе возможности контролируемой радикальной полимеризации в плане синтеза новых материалов, включая наноразмерные полимерные структуры.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов очного и очно-заочного отделений химических факультетов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальности 020101 «Химия», а также для всех интересующихся вопросами химии высокомолекулярных соединений, металлокомплексного катализа и нефтехимического синтеза.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДОЛОГИИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	6
Особенности и основные закономерности контролируемой радикальной полимеризации	6
Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации	8
ГЛАВА 2. КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО МЕХАНИЗМУ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА	11
Подходы к установлению ATRP-равновесия	12
Наиболее эффективные катализаторы ATRP	16
ГЛАВА 3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ РЕКОМБИНАЦИИ-ДИССОЦИАЦИИ	21
Полимеризация виниловых мономеров в условиях обратимого ингибирования с участием стабильных нитроксильных радикалов	21
Инифертеры как агенты контролируемой радикальной полимеризации	24
Спиновые ловушки в контролируемом синтезе полимеров	25
Металлоорганические соединения как акцепторы растущих радикалов	27
ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ - ФРАГМЕНТАЦИИ	32
Вырожденная передача атома или группы атомов	33
Присоединение-фрагментация с участием поли(мет)акрилатов	33
Вырожденная передача цепи с участием тиоэфиров и их аналогов	34
Взаимосвязь строения и реакционной способности в процессах RAFT	34
Замедление и обрыв в процессах RAFT	35
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ	36
«Идеальная» контролируемая радикальная сополимеризация	37
«Затухающая» сополимеризация в режиме «живых» цепей	38
Блок-сополимеризация как путь осуществления макромолекулярного дизайна	40
ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ	43
Синтез функциональных полимеров методами контролируемой радикальной полимеризации	43
Практическое применение КРП для синтеза новых материалов, в том числе наноразмерных полимерных структур	45
Заключение	47
ЛИТЕРАТУРА	48

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных задач, стоящих перед современной химией высокомолекулярных соединений является разработка новых перспективных полимеров с заданными характеристиками и свойствами. Интенсивное развитие машиностроения, электроники, медицины и других областей человеческих знаний требует создания материалов, обладающих уникальными механическими и физико-химическими свойствами, электропроводностью, биосовместимостью с тканями и другими важными характеристиками. Получение подобных полимеров стало возможным в последние годы благодаря интенсивному развитию методологии контролируемого синтеза макромолекул.

В настоящее время основная часть выпускаемых промышленностью полимерных материалов производится методом радикальной полимеризации (РП). Ее основными достоинствами являются высокая скорость процесса, простота осуществления, а также достаточно широкий спектр мономеров, способных к полимеризации в условиях радикального инициирования. Отмеченная простота получения полимеров методом радикальной полимеризации обуславливает низкую стоимость получаемых продуктов, благодаря которой полимеры получили столь широкое распространение в различных сферах человеческой деятельности.

Необходимо отметить, что высокая активность растущих радикалов, обуславливающая протекание полимеризации с высокой скоростью, нередко оборачивается невозможностью контроля над ростом полимерной цепи. Следствием этого является сложность получения полимеров с заданным молекулярно-массовым распределением, а также существенные ограничения в плане синтеза новых продуктов. В связи с этим для придания нужных характеристик готовому изделию в полимеры добавляют наполнители и пластификаторы, которые в ряде случаев выщелачиваются под действием окружающей среды, приводя к потере изделием его полезных характеристик. Радикальная сополимеризация с вовлечением в процесс нескольких мономеров частично позволяет модифицировать свойства конечных продуктов, но и она существенно ограничена различиями в активности мономеров. Таким образом, в настоящее время классическая радикальная полимеризация практически исчерпала себя в плане возможностей получения новых материалов.

Важным событием в области химии высокомолекулярных соединений стало открытие в середине 20-го столетия М.Шварцем процессов живой анионной полимеризации, определяемой как полимеризация, в которой отсутствует стадия обрыва цепи. Это ознаменовало существенный прорыв в синтетической полимерной химии и полимерной физике, поскольку наметило путь к синтезу полимеров с точно заданными молекулярно-массовыми характеристиками, строгой внутримолекулярной архитектурой, а в ряде случаев и с наноструктурной морфологией. Это открытие позволило

получать блок-сополимеры, макромолекулы которых построены из нескольких фрагментов разных полимеров. Блок-сополимеры, впервые синтезированные Шварцем и в дальнейшем производимые в промышленных условиях под торговой маркой Кратон, нашли широкое применение при изготовлении обуви, а также других отраслях индустрии, в том числе автомобилестроении, производстве кабеля, игрушек, смазок, в медицине и т.д.

Задача органичного совмещения достоинств радикальной и живой анионной полимеризации в одном процессе долгое время являлась неразрешимой, прежде всего из-за высокой реакционной способности радикалов и отсутствием «противочастиц», способных обратимо переводить растущие полимерные цепи в «спящее» состояние. Решением этой проблемы стало открытие в конце прошлого века методологии контролируемой радикальной полимеризации (**КРП**). Данное направление ознаменовало огромный прорыв в синтетической химии полимеров и привело к невероятному росту научного и практического интереса к этой области. Достаточно сказать, что за последние 14 лет в научных изданиях опубликовано более 12 000 статей и получено около 1300 патентов, связанных с контролируемой радикальной полимеризацией.

Достоинствами **КРП** является возможность получения узкодисперсных гомо- и сополимеров с заданными значениями молекулярных масс, синтез привитых и блок-сополимеров на основе различных мономеров, а также широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна, включая получение гибридных органических-неорганических материалов с наноразмерной структурой. В настоящее время актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений и связанных с ней отраслей нефтехимической промышленности является разработка новых, более эффективных регуляторов роста цепи на основе металлокомплексных соединений, способных влиять как на молекулярно-массовые характеристики полимеров, так и на структуру синтезированных макромолекул. Решение этой задачи исключительно важно в плане получения новых уникальных полимерных материалов, включая наноразмерные структуры.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДОЛОГИИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Термин *контролируемая* полимеризация впервые был предложен Matyjaszewski и Muller в 1987 году для характеристики методов получения высокомолекулярных соединений, которые приводят к синтезу полимеров с четкой топологией (например, линейных, циклических, дендридных или звездообразных), сополимеров с определенными концевыми функциональными группами, составом и структурой (статистических, чередующихся, блок-, графт- и градиентных), а также имеющих заданные значения молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности, определяемых соотношением концентрации инициатора к мономеру.

Особенности и основные закономерности контролируемой радикальной полимеризации

К настоящему времени известно три основных способа осуществления КРП, однако все они основываются на одной идее, суть которой заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста с частицами, переводящими цепи в неактивное состояние и вводимыми в полимеризат в каталитических количествах:

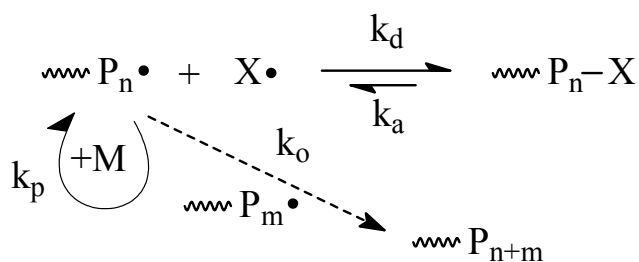


Схема 1

В результате такого взаимодействия на конце полимерной цепи оказывается лабильная концевая группа $[P--X]$, способная в определенных условиях (под действием термического воздействия или другого реагента) отрываться, регенерируя радикал, который продолжает рост полимерной цепи. Процесс повторяющегося обрыва и роста (“сна” и “жизни”) полимерной цепи обеспечивает ступенчатый рост всех материальных цепей в ходе полимеризации. Это обуславливает специфические особенности, присущие как самому процессу, так и образующемуся в результате него полимеру:

- число полимерных цепей (активных центров) остается постоянными при любой глубине конверсии, и как следствие этого приведенная скорость полимеризации постоянна;
- начиная с малых степеней превращения, имеет место непрерывный рост молекулярной массы (ММ) полимера, причем среднечисленное значение ММ (M_n) линейно возрастает с конверсией;

- наблюдается узкое молекулярно-массовое распределение образцов: (коэффициент полидисперсности $M_w/M_n < 1,5$, где M_w -средневесовая MM);
- выделенные продукты полимеризации являются макроинициаторами, а введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту MM полимера;
- при последовательном введении двух или более мономеров образуются блок-сополимеры.

Как видно из представленной выше схемы 1, растущий макрорадикал может вступить либо в реакцию роста с мономером, либо в одну из двух конкурирующих реакций обрыва цепи: обратимую с агентом $X\bullet$ или в реакцию бимолекулярного обрыва, приводящую к уменьшению числа активных цепей. Для протекания процесса в контролируемом режиме необходимо существенное преобладание первого механизма.

Поскольку скорость обратимого обрыва пропорциональна первой степени концентрации макрорадикалов, а бимолекулярной реакции - ее квадрату, очевидно, что чем ниже концентрация активных центров, тем выше вероятность протекания процесса в контролируемом режиме. Таким образом, в любой момент времени большая часть полимерных цепей должна находиться в неактивном состоянии и лишь малая их часть активна и способна присоединять звенья мономера.

Важными условиями получения узкодисперсных полимеров является одновременное зарождение всех цепей при инициировании и высокая частота перехода цепей из спящего состояния в активное и обратно. Быстрое инициирование обуславливает одинаковую стартовую длину всех полимерных цепей, а постоянный обмен между спящими и активными цепями минимизирует уширение молекулярно-массового распределения в ходе протекания процесса.

Поскольку и контролируемая радикальная полимеризация (**КРП**), и обычная (свободно радикальная) полимеризация (**РП**) протекают с участием радикальных частиц, то эти процессы характеризуются рядом общих черт и особенностей и применимы для полимеризации практически одного и того же круга мономеров. Вместе с тем существует ряд значительных различий между **РП** и **КРП**. В частности:

1. Время жизни растущих цепей в **РП** составляет около 1 секунды. За это время происходит несколько сотен актов присоединения мономерных звеньев, заканчивающихся бимолекулярным обрывом. В **КРП** эта секунда жизни разбита на сотни очень коротких интервалов активности, характеризующихся ростом, разделенных промежутками «сна»;

2. В **РП** инициирование осуществляется на протяжении всего времени полимеризации, обуславливая протекание процесса. При этом инициатор часто остается до конца не израсходованным. Как уже отмечалось, в **КРП** инициирование протекает быстро, благодаря чему и достигается одновременный рост всех цепей;

3. Полимер, образующийся в результате классической **РП**, является «мертвым». Дальнейшее наращивание его молекулярной массы является

невозможным. Полимер, синтезированный в соответствии с методологией **КРП**, может быть использован как макроинициатор для проведения пост-полимеризации или блок-сополимеризации с другими мономерами. Доля мертвых цепей в таком полимере не превышает 10 %;

4. Полимеризация в **КРП** часто протекает медленнее, чем в **РП**. Однако в ряде случаев (например, когда целью является получение низкомолекулярных полимеров) скорости могут быть сопоставимы;

5. Стационарная концентрация радикалов устанавливается в **РП** за счет равных скоростей инициирования и обрыва, тогда как в системах **КРП** устойчивая концентрация макрорадикалов достигается за счет баланса между скоростями активации и дезактивации;

Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации

В зависимости от механизма перевода цепи из активного состояния в спящее процессы **КРП** подразделяют на три типа:

- процессы обратимой рекомбинации – диссоциации, протекающих с участием стабильных радикалов, в том числе металлцентрированных (**Reversible Deactivation by Coupling, RDC** или **Stable Free Radical Polymerization, SFRP**);
- процессы с вырожденной передачей цепи (**Degenerate Transfer, DT** или **Reversible Addition Fragmentation chain Transfer, RAFT**);
- процессы, сопровождающиеся переносом атома (**Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP**).

При распаде ряда несимметричных инициаторов наряду с иницирующими радикалами образуются частицы, способные участвовать в процессах обрыва, а иногда и в передаче цепи. Такие соединения получили название *инифертеров* (**iniferter**, от английских терминов **initiator** – **transfer agent** - **terminator**). Инифертеры при распаде образует два радикала - активный (R^\bullet), иницирующий полимеризацию мономера и стабильный (X^\bullet), участвующий преимущественно в обратимом обрыве цепи:

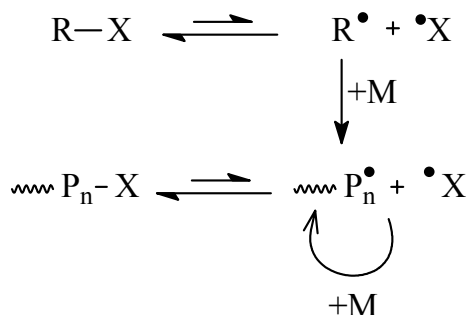


Схема 2

Круг соединений, используемых в качестве инифертеров, достаточно широк. Ими могут быть органические дитиокарбаматы, трифенилметильные и дифенилметильные производные, дисульфиды, ксантогендисульфиды,

фталимиды и т.д. Основным недостатком инициаторов, является то, что радикалы X^\bullet тоже могут инициировать полимеризацию.

В последствии было установлено, что более эффективным способом регулирования РП является введение стабильных радикалов (X^\bullet) непосредственно в реакцию параллельно с инициатором. Наиболее активно используемым и подробно изученным классом этого типа соединений являются нитроксильные радикалы, например 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил – **ТЕМПО**:

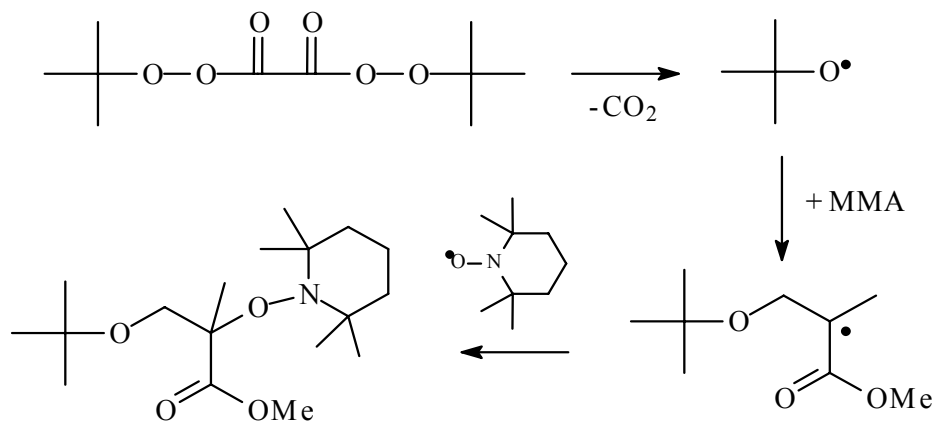


Схема 3

Особенностью стабильных нитроксильных радикалов является их способность обратимо взаимодействовать с центрами роста, переводя их в «спящее» состояние. При этом исключительно важно, что сами стабильные радикалы не могут инициировать рост новых полимерных цепей.

В последствии оказалось, что ряд металлоорганических соединений также способен выступать в качестве акцепторов макрорадикалов. Для процессов диссоциации-рекомбинации, в которых в роли регуляторов роста полимерной цепи выступают комплексы переходных металлов, в последнее время используют термин *радикальная полимеризация, регулируемая металлоорганическими соединениями* (**Organometallic Mediated Radical Polymerization, OMRP**). Такое название обусловлено тем, что подобные процессы могут регулироваться не только парамагнитными, но и диамагнитными комплексами металлов, которые не являются радикальными частицами по своей природе.

Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму *присоединения-фрагментации*, была открыта Rizzardo с сотрудниками. В данном случае основной реакцией, обуславливающей псевдоживую полимеризацию, выступает многократная передача цепи, проходящая по ниже приведенной схеме реакции:

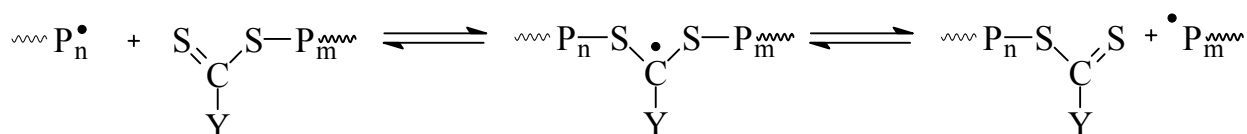


Схема 4

Концепция контролируемой радикальной полимеризации по механизму с *переносом атома* (**ATRP**) появилась благодаря независимым исследованиям

Sawamoto и Matyjaszewski. В своих работах они фактически отталкивались от открытой Kharasch реакции радикального присоединения четыреххлористого углерода к олефинам по двойной связи (процессы такого типа в органическом синтезе нередко называют радикальным присоединением с переносом атома: **Atom Transfer Radical Addition, ATRA**), расширив ее возможности для получения высокомолекулярных соединений.

Катализаторами данной реакции являются комплексные соединения переходных металлов общей формулы M^nL_x (где **M** - переходный металл, **L** - лиганды) в низшей степени окисления (*n*). При их обратимом взаимодействии с алкилгалогенидами происходит перенос атома галогена на комплекс металла, сопровождающийся появлением в системе алкильных радикалов:

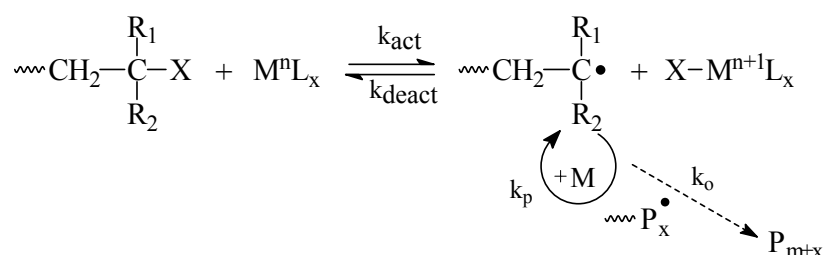


Схема 5

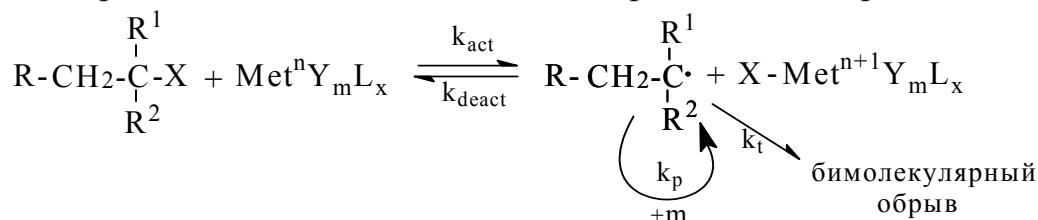
Проведение этой реакции в среде мономера позволяет осуществить пофрагментарный рост цепи, то есть провести радикальную полимеризацию в контролируемом режиме. В настоящее время для этих целей использован широкий круг металлоорганических соединений меди, рутения, железа, никеля, молибдена и других металлов с различными лигандами и алкилгалогенидами в качестве инициаторов.

С момента появления каждая из приведенных выше концепций контролируемого синтеза макромолекул обогатилась огромным количеством экспериментального материала, теоретических основ и практических приложений, по сути дела превратившись в отдельный раздел современной химии полимеров. В последующих главах данного пособия упомянутые направления проанализированы более конкретно.

ГЛАВА 2. КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО МЕХАНИЗМУ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

Металлоорганические соединения зарекомендовали себя как превосходные катализаторы важнейших органических реакций, таких как гидрирование и дегидрирование, гидроформилирование и окисление, метатезис и многих других. Координационно-радикальная полимеризация олефинов стала традиционным способом крупнотоннажного получения полиэтилена и полипропилена. Наличие нескольких устойчивых степеней окисления и возможность легкого перехода между ними делает металлоорганические соединения (**МОС**) удобными катализаторами окислительно-восстановительных процессов. **МОС** нашли применение и в качестве регуляторов роста цепи в контролируемой радикальной полимеризации, в процессах, протекающих с переносом атома или, как ее принято называть в зарубежной литературе «Atom Transfer Radical Polymerization (**ATRP**)».

В основе **ATRP** лежит взаимодействие комплексов переходных металлов, как правило содержащих в качестве лигандов атомы галогена общей формулы $Me^n-Y_m-L_x$ (где **Me** -переходный металл, *n* - валентность металла, **Y** - анионы хлора или брома, **L**-органические лиганды, чаще всего основания Льюиса) в низшей степени окисления (*n*) с алкилгалогенидами (**RX**), выступающими в роли инициаторов. Данная реакция приводит к разрыву связи в инициаторе, переносу галогена на металлокомплекс и образованию алкильных радикалов R^\bullet , способных инициировать полимеризацию:



где *m* – мономер.

Схема 6

Обратимость процесса переноса галогена между растущим полимерным радикалом и комплексом переходного металла позволяет осуществить пофрагментарный рост полимерной цепи, т.е. приводит к контролируемой радикальной полимеризации. К настоящему моменту установлено, что в соответствии с механизмом **ATRP** возможно проведение полимеризации широкого круга виниловых мономеров: стирола и его производных, акриловых и метакриловых мономеров, а также акриламида и акрилонитрила.

Основным количественным параметром, характеризующим процесс **ATRP**, является величина константы равновесия ($K_{ATRP}=k_{act}/k_{deact}$), которая зависит от природы металлокомплекса, мономера и условий протекания реакции. Один и тот же катализатор может оказывать различное влияние на полимеризацию разных мономеров, протекающую в одних и тех же

условиях. Например, полимеризация **ММА** по механизму **ATRP** в присутствии Cu(I) /трис(2-диметиламиноэтил)амин протекает очень медленно. Напротив, полимеризация **БА** и стирола в присутствии того же катализатора проходит с оптимальной скоростью, причем в результате получают полимеры с относительно узким **ММР**. Следует отметить, что ширина молекулярно-массового распределения образующихся полимеров зависит не только от отношения скоростей прямой и обратной реакций, но и от абсолютного значения k_{act} и k_{deact} . Чем они выше, тем выше скорость обмена между активными и спящими цепями и, как следствие, выше степень контроля над процессом.

Число растущих полимерных цепей, и как следствие значение молекулярной массы получаемого полимера определяется изначальной концентрацией инициатора. При этом для получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением необходимо, чтобы связь C-X в инициаторе была более лабильной, чем на конце спящей полимерной цепи. В процессах **ATRP** в качестве инициаторов обычно используются алкил(арил)галогениды (**R-X**). Примечательно, что наилучший контроль над процессом осуществляется в том случае, когда **X** – атом брома либо хлора. Работы с участием йода известны лишь для полимеризации акрилатов в присутствии соединений меди, а также для контролируемой полимеризации стирола с использованием катализаторов рутения, рения и железа. Недостатком йода является высокая вероятность протекания побочных реакций.

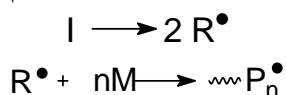
Несомненно, центральным компонентом **ATRP**-системы является металлосодержащий катализатор, так как именно его природа определяет положение равновесия между спящими и активными цепями и динамику их обмена. Существует несколько предпосылок для выбора эффективного катализатора:

1. Металл должен обладать способностью образовывать относительно устойчивые соединения в двух смежных степенях окисления. Причем переход между этими степенями должен проходить достаточно легко;
2. Координационная сфера металла должна легко расширяться для размещения атома галогена;
3. Металлокомплексное соединение должно быть устойчиво в условиях полимеризации и не вступать в побочные процессы.

Подходы к установлению **ATRP**-равновесия

Из общей схемы равновесия **ATRP** видно, что переходный металл в системе находится в двух смежных степенях окисления. Как правило, в систему в качестве катализатора вводят лишь одно соединение, а второе образуется *in situ* по мере протекания реакции. При этом в зависимости от начального состояния металла принято выделять два основных метода проведения полимеризации по механизму с переносом атома: прямую и обратную **ATRP** (**Reverse ATRP**). В первом случае, уже рассмотренном

выше (схема 6), в качестве инициатора выступает галоидный алкил или другое соединение, содержащее лабильную связь углерод-галоген, а катализатором является комплекс переходного металла, в котором атом металла находится в низшей степени окисления. Второй случай предполагает использование традиционного радикального инициатора и комплексного соединения металла в высшей степени окисления. При этом наблюдается иная последовательность превращений: сначала в результате распада инициатора (**I**) генерируются активные радикалы, инициирующие рост полимерных цепей при взаимодействии с мономером:



где M - молекула мономера; $\sim\sim P_n^\bullet$ - растущий макрорадикал

Схема 7

В данном случае контролируемый характер процесса обусловлен обратимой реакцией между растущим макрорадикалом и комплексом переходного металла в высшей степени окисления:

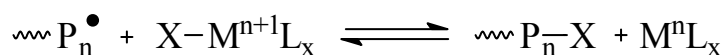


Схема 8

Концепции прямой и обратной **ATRP** появились практически одновременно. При гомополимеризации выбор той или иной методологии определяется прежде всего доступностью и стабильностью металлокомплекса в высшей или низшей степени окисления. В то же время **Reverse ATRP** фактически непригодна для получения блок-сополимеров.

Одним из наиболее важных направлений развития методов синтеза полимеров по механизму с переносом атома является разработка активных катализаторов, позволяющих существенно снизить время протекания процесса и уменьшить концентрацию используемых металлокомплексов. Это направление продиктовано как экологическими соображениями, связанными с необходимостью уменьшения выбросов в окружающую среду токсичных отходов синтеза полимеров, так и экономическими аспектами, обусловленными важностью снижения затрат на получение катализаторов и последующую очистку от них полимера.

Преодолению указанных ограничений способствует разработка ряда новых подходов к проведению **ATRP**. Среди них - концепция *одновременного обратного и прямого иницирования* (**Simultaneous Reverse and Normal Initiation - SR&NI**), которая основана на использовании иницирующей системы, состоящей из классического радикального инициатора (**In₂**), например, динитрила азоизомасляной кислоты (**ДАК**), и инициатора для процесса **ATRP**, содержащего лабильную связь углерод-галоген:

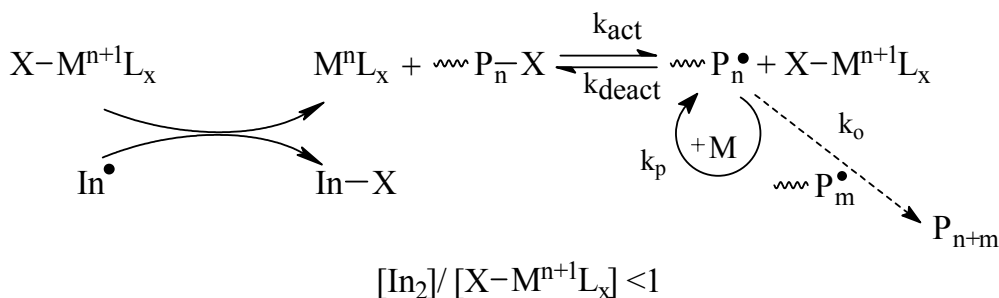


Схема 9

При этом в качестве предкатализатора в систему вводится комплекс переходного металла в высшей степени окисления. Радикалы, генерируемые при распаде ДАК, впоследствии дезактивируются металлоорганическим соединением, приводя к комплексу, содержащему металл в более низкой степени окисления, и цепям с атомом галогена на конце. Образовавшийся комплекс переходного металла может активировать инициатор (галоидный алкил) и параллельно контролировать процесс по механизму **ATRP**.

Ограничение метода одновременного прямого и обратного иницирования в **ATRP** прежде всего заключается в его непригодности для получения чистых блок-сополимеров, поскольку наличие радикального инициатора неизбежно приводит к образованию в системе гомополимера. Указанный недостаток может быть устранен при применении одноэлектронного переноса для первичного восстановления предкатализатора в активное состояние. Эта идея получила свое развитие в методе под названием «Использование активаторов, генерируемых одноэлектронным переносом» (**Activators Generated by Electron Transfer -AGET**):

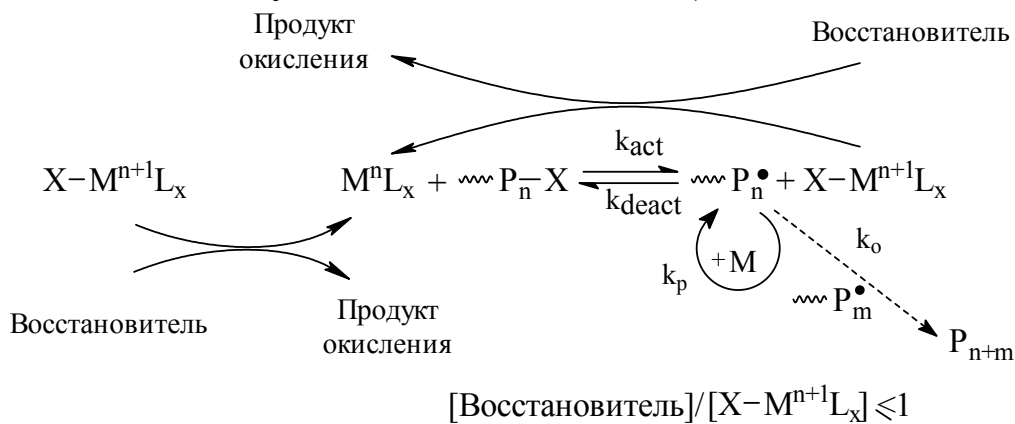


Схема 10

В рассматриваемом случае для восстановления более окисленных состояний переходного металла используются восстанавливающие агенты, неспособные начать новые цепи: нульвалентная медь, 2-этилгексаноат олова, аскорбиновая кислота и т.п. Образующиеся при этом *in situ* комплексы металла в низшей степени окисления способны катализировать **ATRP**, иницированную алкилгалогенидами или макроинициаторами.

Как было отмечено выше, существенным отличием контролируемой радикальной полимеризации от истинно живой анионной является возможность бимолекулярного обрыва цепей. В результате этой побочной

реакции в системе накапливается комплекс металла в высшей степени окисления, что приводит к замедлению процесса полимеризации. Преодолеть указанный недостаток и восстановить металлокомплекс в низшее окисленное состояние можно двумя способами: введением радикального инициатора или другого восстанавливающего агента.

Первый подход получил название «Непрерывная регенерация активатора за счет инициаторов» (**Initiators for Continuous Activator Regeneration - ICAR**). В данном методе свободные радикалы медленно и непрерывно генерируются при распаде обычного радикального инициатора (In_2) на протяжении всего процесса полимеризации, постоянно восстанавливая и регенерируя катализатор, накапливающийся в системе:

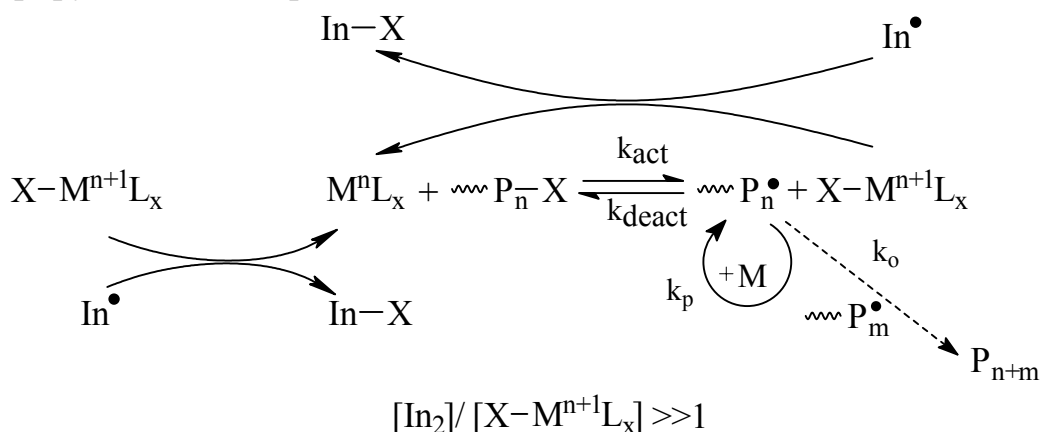


Схема 11

Особый случай **ICAR** наблюдается при полимеризации стирола. В случае указанного мономера термическое иницирование «производит» достаточную для этой цели концентрацию радикалов без дополнительного введения радикального инициатора.

Рассмотренный выше метод генерирования комплексов металла в низшей степени окисления за счет реакции с восстанавливающими агентами может быть применен и при регенерации неактивной формы катализатора, накапливающейся в процессе стандартной **ATRP**. По аналогии с рассмотренным выше (схема 10), данный метод **ATRP** получил название **ARGET** (**Activators ReGenerated by Electron Transfer**):

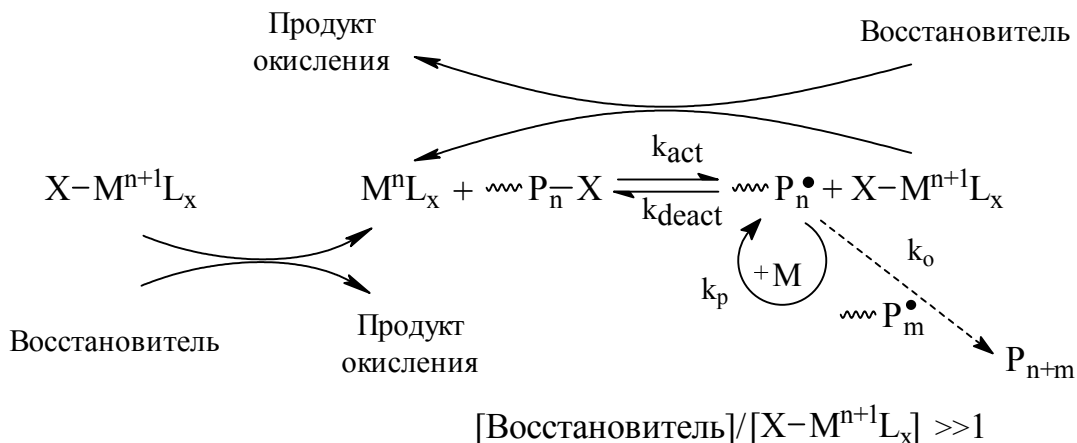


Схема 12

Одним из наиболее значимых достоинств указанного метода является возможность применения предельно низких концентраций катализатора при использовании достаточно большого избытка восстанавливающего агента. Восстанавливающими агентами для **ARGET** выступают различные соединения. В их числе органические производные гидразина, фенола, сахара или аскорбиновой кислоты, а также неорганические реагенты типа Sn(II) или металлической меди.

Наиболее эффективные катализаторы **ATRP**

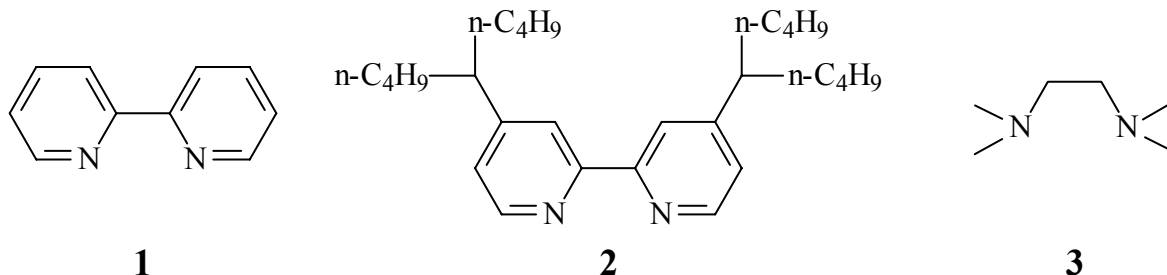
К настоящему времени в качестве катализаторов процессов **ATRP** предложено использовать разнообразные комплексы переходных металлов, на основе меди, молибдена, рутения, рения, железа и др.

Наиболее подробно исследованы процессы контролируемого синтеза макромолекул, протекающие по механизму **ATRP**, связанные с использованием соединений меди в качестве металлокомплексных катализаторов. Впервые органические комплексы меди для управления ростом полимерной цепи при полимеризации стирола, метилакрилата и **ММА**, а также **АН**, предложил использовать К. Matyjaszewski с сотрудниками. При использовании указанных соединений наблюдался линейный рост **ММ** по ходу увеличения конверсии, коэффициенты полидисперсности имели весьма низкие значения (1.2-1.5). Однако значения **ММ** полученных полимеров не превышали 100 000, и скорость полимеризации была достаточно низкой (за 24 часа не более 85% конверсии мономера). Доказательством радикального характера процесса служили экспериментальные данные, полученные с использованием ингибиторов радикальных процессов. В частности, введение в систему гальвиноксила вызывало ингибирование полимеризации, что указывает на радикальную природу протекания процесса.

При проведении **ATRP** в присутствии соединений меди катализатор образуется непосредственно в реакционной среде из вводимого галогенида меди (чаще всего бромида) и соответствующего органического соединения, выступающего в качестве лиганда. При этом активность рассматриваемой каталитической системы достаточно сильно зависит от природы и строения органического лиганда. Наиболее эффективными катализаторами **ATRP** являются комплексы с азотсодержащими лигандами. Соединения, содержащие фосфор или серу, напротив, менее эффективны. Как правило, в качестве комплексообразователей по отношению к атому меди выступают бидентандные или тетрадентандные лиганды, занимающие четыре места в координационной сфере металла.

Первой каталитической системой на основе соединений меди, предложенной К. Matyjaszewski с сотрудниками в 1995 году явилась система на основе 2,2'-бипиридила (**1**). Ее основным недостатком является малая растворимость в неполярных средах и, как следствие, гетерогенность.

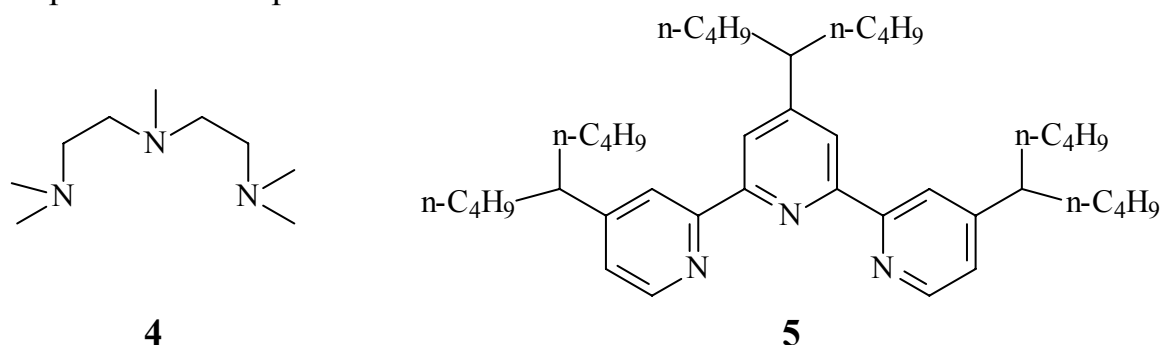
Устранить указанный недостаток позволило использование в качестве лигандов замещенных производных бипиридила типа **2**.



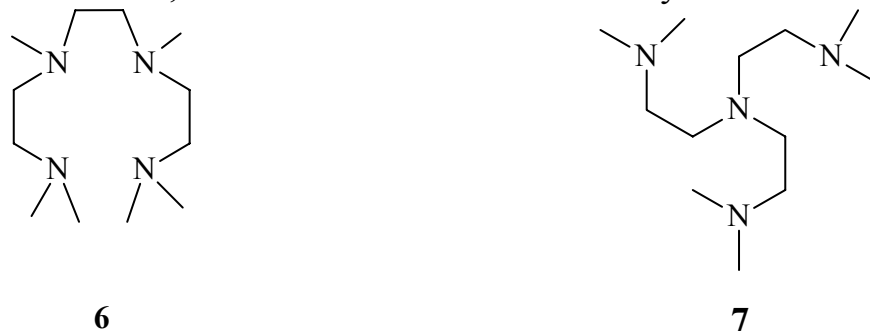
Комплексы меди с лигандами такого типа обладают более высокой растворимостью и, как следствие, обеспечивают лучший контроль над полимеризацией.

Применение в качестве лигандов алифатических диаминов, например известного N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА, соединение **3**), позволяет проводить контролируемую радикальную полимеризацию акриловых и метакриловых мономеров, однако полидисперсность полученных образцов несколько выше, чем для производных бипиридила.

Среди тридентандных азотсодержащих лигандов для атомов меди следует отметить структуры **4** и **5**, позволяющие получать узкодисперсные образы полистирола и полиакрилатов.



Как отмечалось выше, комплексы меди с тетрадентандными лигандами также успешно применяются для проведения контролируемой радикальной полимеризации. Среди них следует выделить линейные алифатические амины типа **6**, а также разветвленные структуры типа **7**. Последний из рассматриваемых лигандов отличается высокой донирующей способностью. Установлено, что системы на его основе способны проводить контролируемую полимеризацию ММА с высокими скоростями даже при комнатной температуре. Недостатком подобных лигандов является их высокая себестоимость, связанная со сложностью получения.

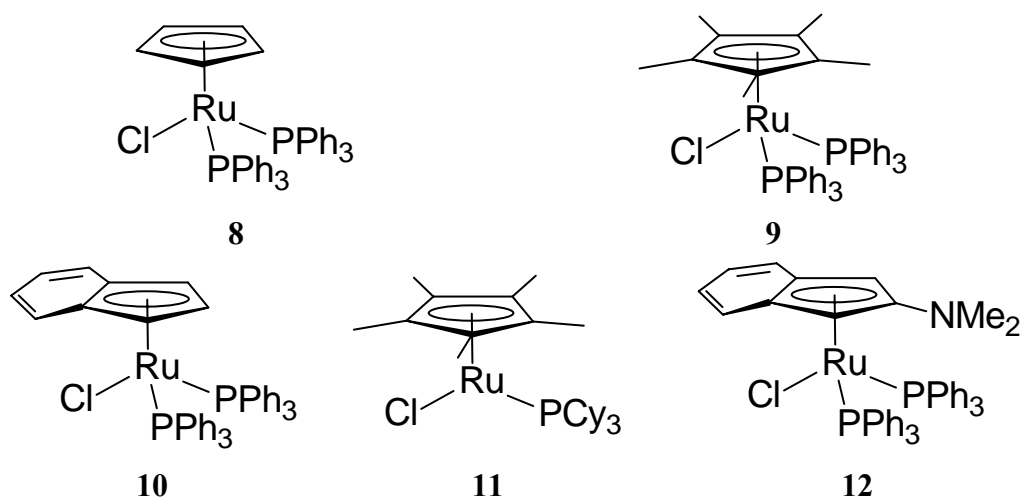


Наряду с соединениями меди большое количество работ посвящено изучению контролируемой полимеризации (ATRP) в присутствии солей железа. Классическим примером является полимеризация MMA с участием комплексов $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{Br}$, в присутствии которых удается получать узкодисперсные полимеры с достаточно высокой скоростью.

Полимеризация MMA и ряда других мономеров по механизму ATRP с участием комплексов рутения впервые была проведена М. Sawamoto с соавторами. Процесс инициировался CCl_4 , катализатором выступал трифенилфосфиновый комплекс рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ в сочетании с кислотой Льюиса – метилалюминий бис(2,6-ди-трет-бутилфеноксидом). Установлено, что кислота Льюиса является необходимым компонентом каталитической системы. Её роль состоит в активации катализатора или мономера. Полученные полимеры характеризуются унимодальными кривыми ММР и низкими значениями коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1.3$). О контролируемом характере процесса свидетельствовали линейное возрастание молекулярной массы с конверсией и возможность проведения пост-полимеризации при введении дополнительной порции мономера.

Непосредственным доказательством радикальной природы полимеризации в присутствии комплексов рутения является ее ингибирование добавками ТЕМПО, гальвиноксила, 1,1-дифенил-2-пикрилгидразида и других радикальных ингибиторов, а также результаты анализа стереорегулярности полученных образцов. Так синдиотактичность ПММА, синтезированного в присутствии комплексов рутения, практически аналогична синдиотактичности ПММА, синтезированного по обычному свободнорадикальному механизму.

Среди других соединений рутения, проявляющих высокую активность в контролируемой радикальной полимеризации, следует отметить полусэндвичевые комплексы, содержащие в своем составе циклопентадиенильный (Cp), пентаметилциклопентадиенильный (Cp*) и инденильный (Ind) лиганды:

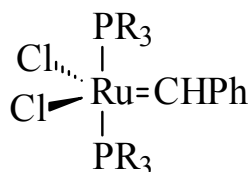


Установлено, что из представленных выше комплексов в полимеризационных процессах особенно активным является соединение 13,

содержащее в координационной сфере атома металла инденильный лиганд. Полимеризация **ММА** в его присутствии протекает достаточно активно даже без введения добавок алколюлятов алюминия, приводя к узкодисперсным образцам ($M_w/M_n = 1,15$). Показано, что указанная система превосходит по своей активности трифенилфосфиновые комплексы рутения и при полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата.

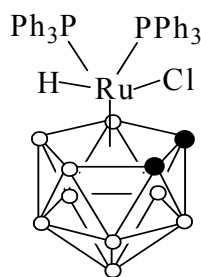
Сравнение результатов полимеризации **ММА**, стирола и метилакрилата (**МА**), проведенной в присутствии изоэлектронных комплексов **9** и **10** показало, что инденильные производные рутения обеспечивают более высокую скорость полимеризации, а пентаметилциклопентадиенильные – лучший контроль молекулярно-массового распределения (**ММР**), особенно в случае стирола и **МА**.

Еще одной разновидностью катализаторов процессов **АТРР** на основе соединений рутения являются карбеновые комплексы, ранее неоднократно использовавшиеся в качестве катализаторов при проведении реакций метатезиса:

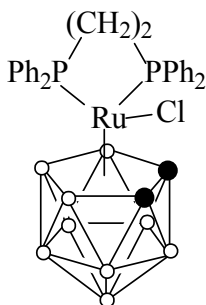


13

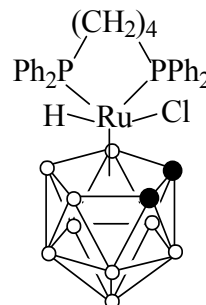
Особую группу катализаторов **АТРР** составляют соединения рутения, содержащие в своей структуре карборановые лиганды (соединения **14-19**). Достоинствами *нидо*-карборанового лиганда $C_2B_9H_{11}^{2-}$ являются его изоэлектронность циклопентадиенил-аниону и наличие карборановой клетки, способной донировать электронную плотность для стабилизации высших степеней окисления переходных металлов. В Научно-исследовательском институте химии Нижегородского государственного университета показано, что системы на основе карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода способны эффективно инициировать и проводить полимеризацию метилметакрилата и стирола в контролируемом режиме.



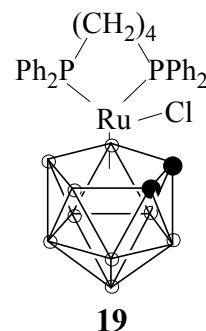
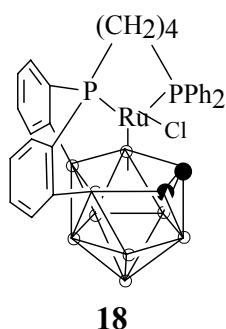
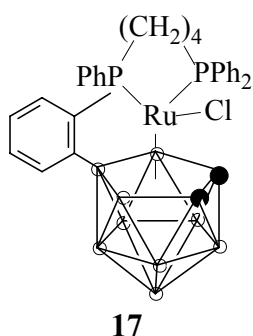
14



15



16



Изучение каталитической активности комплексов рутения показало, что истинными катализаторами реакции, которые могут быть регенерированы по окончании процесса, являются соединения рутения (III). В то же время отмеченные ранее циклопентадиенильные производные содержат в своей структуре двухвалентный рутений. Таким образом, в зависимости от природы лиганда, возможно использование различных пар степеней окисления для одного и того же атома металла для регулирования процесса контролируемой радикальной полимеризации. Следует отметить, что предложенные катализаторы **ATRP** на основе рутенакарборанов выгодно отличаются от известных катализаторов на основе циклопентадиенильных производных рутения как более высокими скоростями протекания процесса и относительно низкой полидисперсностью, так и отсутствием необходимости использования в качестве сокатализаторов легко гидролизующихся алколюлятов алюминия.

Одним из существенных недостатков использования соединений рутения в контролируемом синтезе макромолекул, несомненно, является их высокая себестоимость. В этом плане перспективной задачей является снижение концентрации используемых катализаторов, а также их регенерация. Установлено, что добавки алифатических аминов к соединениям рутения позволяют существенно увеличить скорость полимеризации и снизить концентрацию катализатора при сохранении высокой степени контроля над процессом. По-видимому, роль амина сводится к координации на металл и образованию новых, более активных катализаторов непосредственно в реакционной среде.

ГЛАВА 3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ РЕКОМБИНАЦИИ-ДИССОЦИАЦИИ

Как указывалось выше, одним из наиболее известных и хорошо изученных способов осуществления полимеризации в режиме «живых» цепей является проведение синтеза макромолекул по механизму обратимой рекомбинации-диссоциации (схема 1).

Полимеризация виниловых мономеров в условиях обратимого ингибирования с участием стабильных нитроксильных радикалов

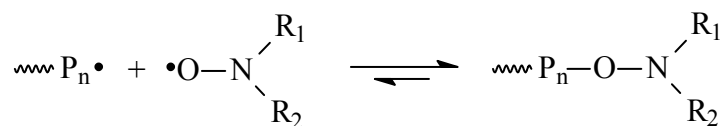
Стабильные нитроксильные радикалы широко известны как акцепторы свободных радикалов и изначально использовались в качестве ингибиторов радикальных процессов, в том числе и полимеризации. Важным свойством ряда нитроксидов является тот факт, что при температурах 110-150°C их взаимодействие с некоторыми растущими полимерными радикалами становится обратимым. Это открывает определенные перспективы для управления элементарными стадиями синтеза макромолекул и, главным образом, временем жизни полимерной цепи. За достаточно короткое время исследования влияния стабильных нитроксильных радикалов на процессы радикальной полимеризации заняли одно из ведущих мест в области **КРП**.

Следует отметить, что использование нитроксидов как регуляторов радикальной полимеризации берет начало от пионерских работ по исследованию механизма радикального инициирования и необходимости в эффективных ловушках углеродцентрированных радикалов. Solomon D., Rizzardo E. и Moad G. показали, что при относительно низких температурах (40-60°C) стабильные нитроксильные радикалы активно реагируют с растущими радикалами. При увеличении температуры до 80-100°C были синтезированы низкомолекулярные полимеры и олигомеры. Эта оригинальная работа обеспечила фундамент для последующих исследований в области контролируемой радикальной полимеризации.

Georges M. с соавторами в дальнейшем усовершенствовали этот метод, впервые сообщив о живой природе радикальной полимеризации **СТ** в присутствии **ТЕМПО** при 130°C. Были получены потрясающие значения полидисперсности ($M_w/M_n \sim 1.2$), которые значительно ниже теоретического нижнего предела для радикального процесса (~ 1.5) и реальных значений полидисперсности в случае обычной радикальной полимеризации, которые, как правило, выше 2.0.

Эти исследования инициировали появление целого направления контролируемой радикальной полимеризации, условно называемого в отечественной литературе «обратимым ингибированием», а в иностранной литературе «Stable Free Radical Polymerization (SFRP)».

Контролируемая полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов основана на захвате растущих радикалов нитроксилами с образованием термически лабильных алкоксиаминов:



где $\sim P_n$ - растущий радикал

Схема 13

Связь **C-ON<** в “спящем” или неактивном алкоксиамине термически нестабильна и при определенной температуре может подвергаться распаду, высвобождая стабильный нитроксильный и растущий радикалы. Таким образом, рост цепи происходит в результате повторяющихся циклов обрыва – реинициирования («сна» и «жизни» полимерной цепи).

Осуществление полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами возможно двумя основными способами. В первом из них, нитроксильные радикалы совместно с обычным радикальным инициатором, таким как пероксид бензоила (**ПБ**) или динитрил азоизомасляной кислоты (**ДАК**), используются как *бимолекулярная иницирующая система*. Другой подход основан на использовании *мономолекулярных иницирующих систем* (инифертеров), представляющих собой готовые алкоксиамины.

В первом из рассматриваемых случаев полимеризация осуществляется по схеме:

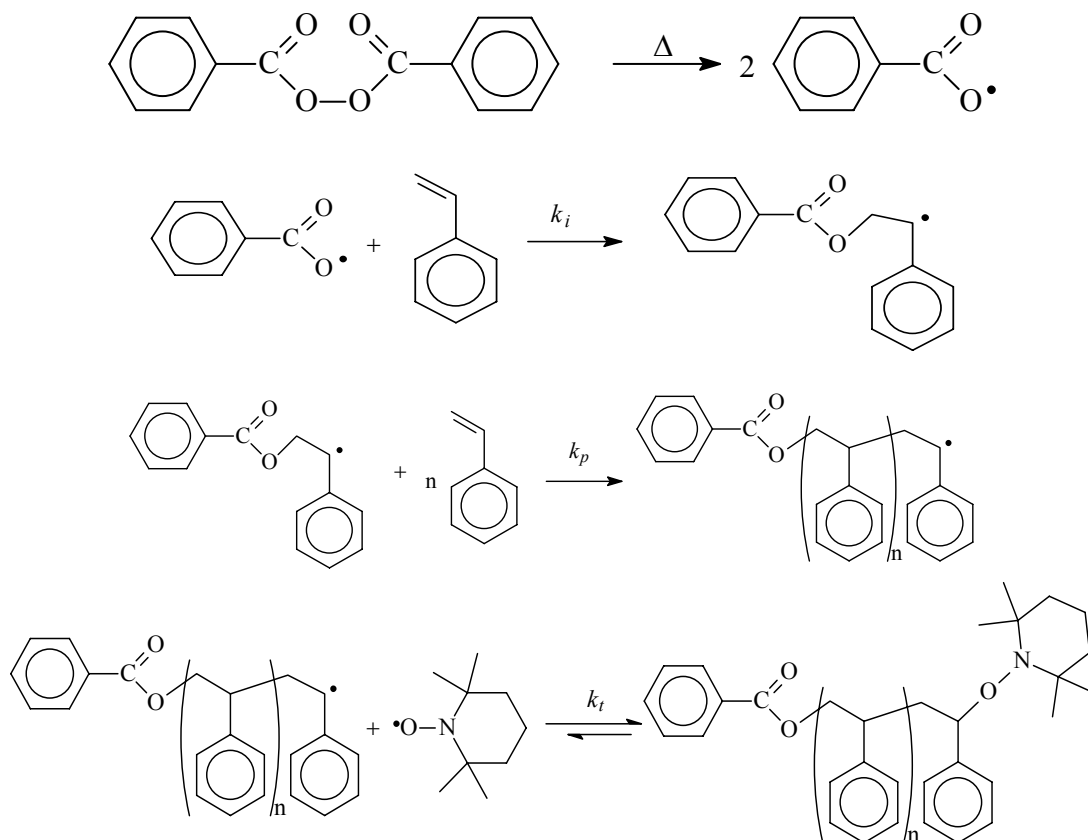


Схема 14

Первым и наиболее детально исследованным в качестве регулятора роста цепи нитроксильным радикалом был **ТЕМПО**. При полимеризации стирола в присутствии **ТЕМПО** наблюдается отсутствие гель-эффекта, линейный рост молекулярной массы с конверсией и образование полимеров с низким коэффициентом полидисперсности (~ 1.3).

С увеличением числа работ по использованию **ТЕМПО** в качестве регулятора роста полимерной цепи наряду с существенными достижениями в этой области, был выявлен ряд проблем. Главные из которых - необходимость применения высоких температур полимеризации ($110-145^\circ\text{C}$) и низкая скорость протекания процесса. Кроме того, круг мономеров, гомополимеризацию которых удается регулировать с использованием **ТЕМПО**, весьма ограничен, как правило, это стирол и его производные.

Одной из побочных реакций, характерных для полимеризации, протекающей под действием нитроксидов, является распад «спящих» цепей с образованием гидроксилamina и мертвого полимера с винильной группой на конце цепи:

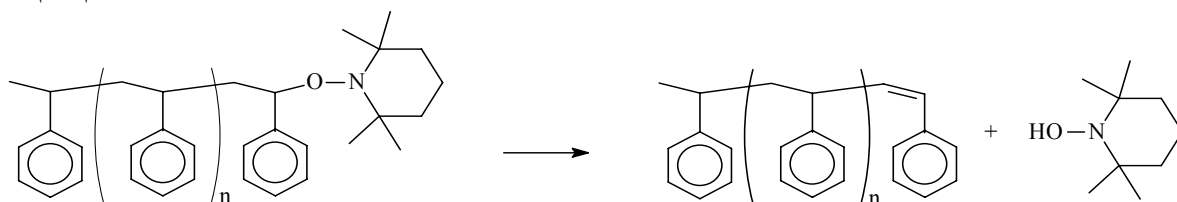


Схема 15

Образующийся гидроксилamin может участвовать вместе с растущими макро-радикалами в передаче водорода с регенерацией нитроксидов и образованием второй «мертвой» цепи:

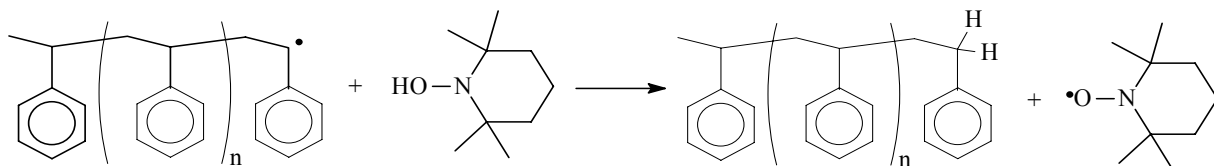


Схема 16

Кроме того, протеканием этих побочных реакций можно объяснить различие в процессах полимеризации **СТ** и (мет)акрилатов под действием **ТЕМПО**. В случае (мет)акрилатов отрыв водорода протекает существенно легче, чем в случае стирола, что приводит к тому, что **ММ** поли(мет)акрилатов в присутствии **ТЕМПО** всегда ниже **ММ** полистирола, так как при 70% конверсии $\sim 40\%$ живых цепей дезактивировано вследствие легкости протекания реакций обрыва и переноса водорода.

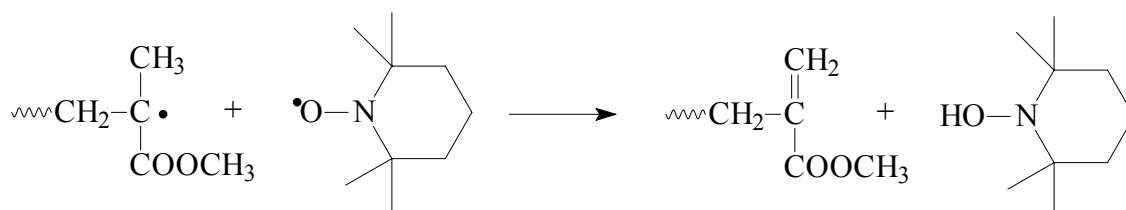
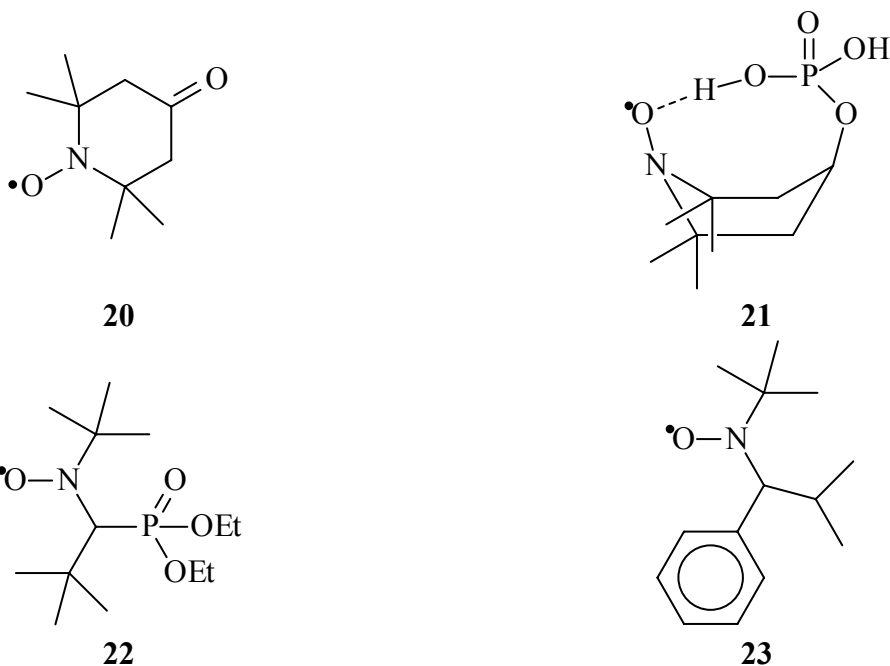


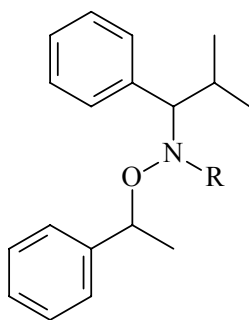
Схема 17

Очевидно, что для преодоления недостатков, наблюдаемых при полимеризации в присутствии **ТЕМПО**, необходимо изменить структуру используемых нитроксильных радикалов. Начальные попытки по разработке новых регуляторов роста полимерной цепи были основаны на применении производных **ТЕМПО**, например 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-1-пиперидиноксила **20** и производных **ТЕМПО**, замещенные в положении 4 на фосфатную группу **21**. Для осуществления контролируемой радикальной полимеризации широкого ряда мономеров также предложено использовать радикалы типа **22** и **23**.



Инифертеры как агенты контролируемой радикальной полимеризации

Одним из значительных достижений **КРП** является развитие концепции мономолекулярных инициаторов (алкоксиаминов), имитирующих растущий конец полимерной цепи и представляющих собой алкилированные производные нитроксильных радикалов (например, **24**). Такие инициаторы превосходят системы, состоящие из нитроксильных радикалов и традиционных инициаторов, и позволяют достичь большей степени контроля над полимерной структурой за счет подавления побочных реакций, увеличивающих полидисперсность. К настоящему времени появилось довольно много публикаций, посвященных применению алкоксиаминов в полимеризационных процессах. Причем синтезированы алкоксиамины различного строения, в том числе с периодом полураспада в десятки и даже сотни раз меньше полного полимеризационного превращения, что позволяет существенно повысить эффективность нитроксильного радикала, как агента “живой” полимеризации.



24

К сожалению, возможность использования алкоксиаминов ограничена отсутствием универсальных и эффективных синтетических методов их получения, в настоящий момент синтез и выделение алкоксиаминов представляют собой достаточно трудоемкий и дорогостоящий процесс.

С целью решения этой проблемы был предложен оригинальный подход к проведению полимеризации в режиме “живых” цепей. Процесс полимеризации осуществляют в две стадии. Сначала полимеризационную смесь *мономер-инициатор-нитроксил* нагревают при сравнительно невысокой температуре (ниже 95°C). При этом происходит распад инициатора на активные радикалы, реагирующие с нитроксильными с образованием алкоксиамина, и полимеризация не протекает (процесс ингибируется). Затем ту же смесь нагревают до температуры выше 120°C, при которой происходит распад алкоксиамина и начинается полимеризация, инициированная накопленными аддуктами. Полидисперсность полимеров, синтезированных таким способом, не превышает 1.3.

Несмотря на отмеченные ранее достоинства регулирования роста цепи стабильными нитроксильными радикалами и алкоксиаминами на их основе, имеется ряд существенных недостатков, состоящих в том, что их использование позволяет проводить процесс “живой” радикальной полимеризации лишь при относительно высоких температурах, как правило, выше 100°C, и с очень низкой скоростью. Несомненно, что с практической точки зрения, актуальной задачей синтетической химии полимеров является разработка эффективных методов проведения **КРП** в более мягком температурном режиме, традиционно используемом для осуществления процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров в условиях промышленного синтеза (50-100°C) и с более высокими скоростями.

Спиновые ловушки в контролируемом синтезе полимеров

В серии работ, выполненных в Научно-исследовательском институте химии Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского, был предложен оригинальный подход к контролируемому синтезу макромолекул в условиях радикального инициирования, заключающийся в генерировании высокомолекулярных нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*). В качестве источников

нитроксильных радикалов были выбраны спиновые ловушки, в частности нитрозосоединения и нитроны. Отличительной особенностью указанных соединений является способность активно реагировать с короткоживущими радикалами с образованием стабильных спин-аддуктов.

В частности, как эффективные регуляторы времени жизни полимерной цепи для ряда виниловых мономеров различного строения впервые использованы С-фенил-N-трет.бутилнитрон (**ФБН**), 2-метил-2-нитропропан (**МНП**), нитрозодурол (**НД**) и другие аналогичные соединения, которые, как оказалось, могут оказывать эффективное регулирующее влияние на полимеризацию широкого круга мономеров в температурном интервале 50-100°C. Так, применение **ФБН** и **МНП** позволяет проводить контролируемую полимеризацию не только стирола, но также и **ММА**, **БА** и бутил(мет)акрилата, винилацетата (**ВА**) и винилхлорида.

Методом ЭПР установлено, что спиновая ловушка акцептирует олигомерный радикал с образованием пространственно затрудненного нитроксильного радикала (**X•**):

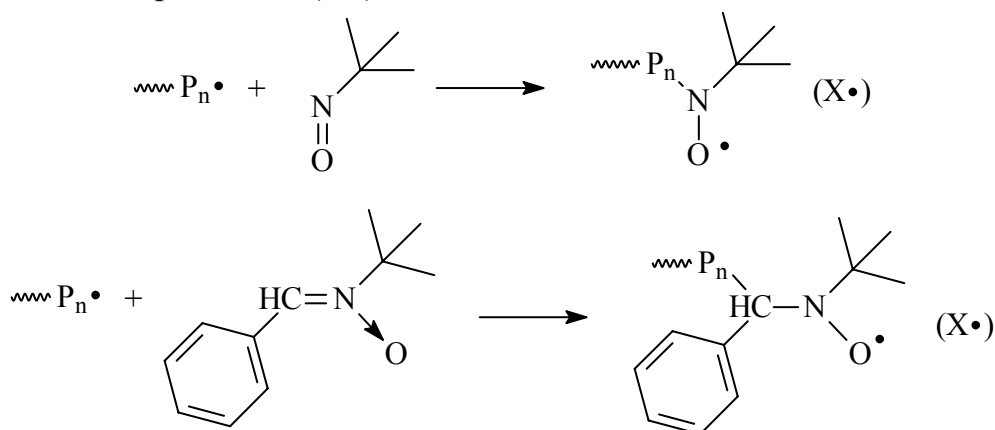


Схема 18

Далее $X \bullet$ взаимодействует с радикалом роста ($\sim P_n \bullet$) с образованием лабильной связи $C-ON<$, (схема 18). В дальнейшем процесс протекает согласно обычной схеме радикальной полимеризации в соответствии с механизмом **SFRP**.

Зависимость среднечисленной и средневязкостной **ММ** от степени конверсии для полимера, полученного в присутствии **ФБН** и **МНП**, носит линейный характер, что свойственно полимеризации по механизму “живых” цепей. На кривых **ММР** отчетливо просматривается смещение моды, отвечающей полимеру, в высокомолекулярную область с увеличением конверсии мономера (рис.1).

Рассматриваемый подход образования стерически затрудненных нитроксильных радикалов *in situ*, безусловно, имеет свои преимущества перед известными ранее методами обратимого ингибирования. Одним из них является более мягкий температурный режим. Так при использовании данного метода **КРП** реализуется даже при температурах 50-90°C, тогда как в присутствии **ТЕМПО** и алкоксиаминов – лишь при температурах более

100°C (как правило, 140°C). Скорость полимеризации достаточно высокая и соизмерима со скоростью обычной радикальной полимеризации, реализуемой в промышленности. Время полимеризации в присутствии указанных добавок по сравнению с процессом, протекающим на обычном инициаторе, увеличивается незначительно тогда, как в присутствии **ТЕМПО** полимеризация протекает в течение 2 суток и более. Однако существенным недостатком данных систем является несколько более широкое **ММР**, чем в случае идеальной “живой” полимеризации. В частности, коэффициент полидисперсности полученных полимеров достигает значения 1.7-1.9 для акриловых полимеров и 1.4-1.6 для полистирола.

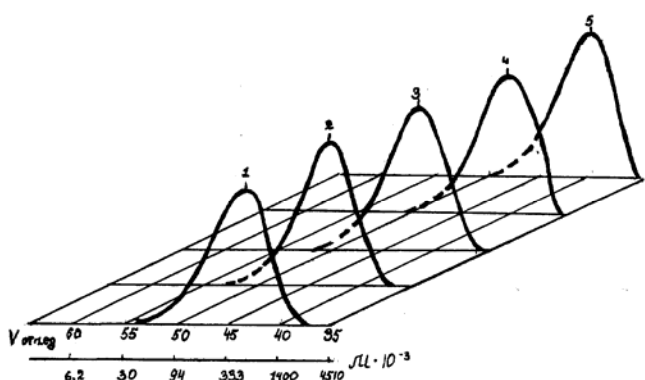


Рис.1. Кривые ММР полиММА.

Условия синтеза: $T = 60^{\circ}C$.

$[ДАК] = 0,1$ мол.%. $[ФБН] = 0,8$ мол.%

Конверсия, % - 2.2 (1), 7.3 (2), 31.4 (3), 61.4 (4), 4.3 (5).

Металлоорганические соединения как акцепторы растущих радикалов

Еще одним интересным направлением контролируемой радикальной полимеризации является использование органических соединений переходных металлов как обратимых ингибиторов полимеризации. В ряде случаев металлокомплексные соединения фактически могут выступать по отношению к радикалам роста в качестве обратимых спиновых ловушек. При этом акцептировать радикалы могут как парамагнитные металлокомплексы, так и диамагнитные соединения. Данное направление в зарубежной литературе принято называть как Organometallic Mediated Radical Polymerization (**OMRP**). По большому счету данный метод аналогичен по своей природе обратимому ингибированию с участием стабильных радикалов (**SFRP**, схема 1).

Еще в начале 1990-х годов Б.Р.Смирновым на основании результатов исследования полимеризации **БА** и некоторых (мет)акриловых мономеров в присутствии металлокомплексов кобальта была разработана теоретическая модель радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования в общем виде.

Параллельно с работами Б.Р.Смирнова американские ученые В. Wayland и М. Fyrd с соавторами установили, что тетраметилпорфирин кобальта инициирует и контролирует полимеризацию акрилатов с образованием гомополимеров и блок-сополимеров: наблюдается линейное увеличение

молекулярной массы с конверсией мономера и невысокие значения коэффициентов полидисперсности (1.1-1.3).

Примерная схема контролируемой радикальной полимеризации по механизму **OMRP** в присутствии металлоорганических комплексов может быть представлена следующим образом:

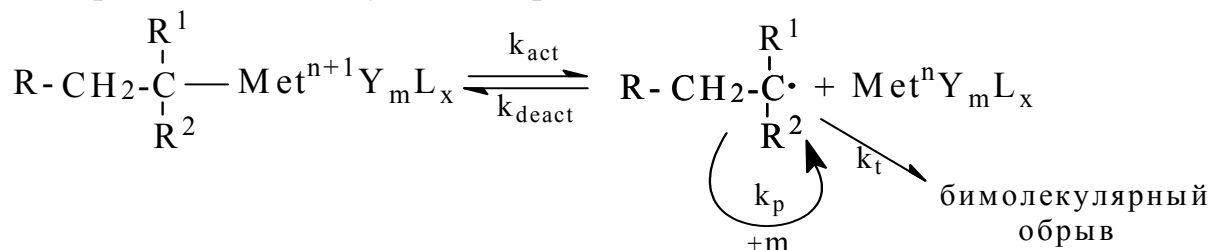


Схема 19

где Me^n – атом металла в степени окисления «n», Y – атом галогена (или другого заместителя); L – лиганд; m – молекула мономера.

Активный радикал, образовавшийся либо в результате распада обычных радикальных инициаторов, либо непосредственно при расщеплении связи металл-углерод, реагирует с молекулой мономера с образованием макрорадикала роста, способного при взаимодействии с комплексом металла образовывать лабильный аддукт, распадающийся в определенных условиях с регенерацией того же макрорадикала роста. Данная обратимая реакция приводит к чередованию периодов «сна» и «жизни» полимерного радикала: молекулы мономера (m) последовательно присоединяются к макрорадикалу, тем самым происходит последовательный рост полимерной цепи. Протекание же нежелательной реакции бимолекулярного обрыва цепи в результате димеризации растущих макрорадикалов, приводящей к спонтанному росту молекулярной массы, затруднено.

К настоящему времени полимеризация по механизму обратимого ингибирования с участием металлоорганических соединений наиболее подробно изучена для комплексов кобальта и молибдена.

Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что процессы контролируемой радикальной полимеризации в присутствии МОС в зависимости от строения атома металла, входящего в его состав, а в ряде случаев и его лигандного окружения реально могут протекать как по механизму **ATRP**, так и **OMRP**:

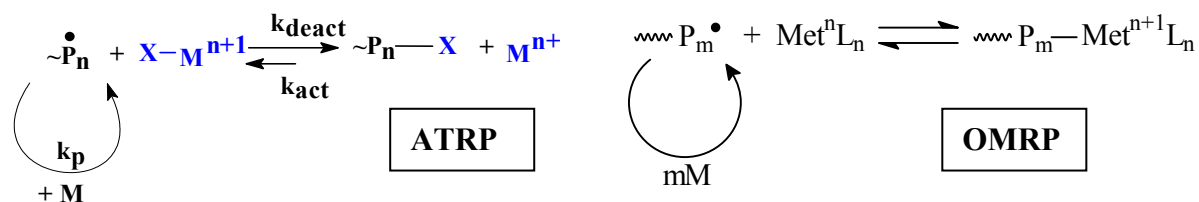


Схема 20

Фактически, взаимодействие радикала роста с металлокомплексом можно рассматривать как частный случай реакции обратимого *присоединения-отщепления*. В этом случае металлоорганическое соединение, подобно

стабильным нитроксильным радикалам и их аналогам, выступает в качестве обратимой спиновой ловушки для свободных радикалов. Возможность протекания контролируемого синтеза макромолекул в присутствии металлокомплексов оказывается непосредственно связанной с величиной энергии диссоциации связи, образующейся на промежуточной стадии процесса между **МОС** и радикалом (связи *металл-углерод*).

Если связь металл-углерод слишком слабая, то металлокомплекс имеет недостаточную способность улавливать радикал и удерживать его в своей координационной сфере. В результате в системе создается относительно высокая концентрация радикалов, что влечет за собой высокую вероятность бимолекулярного обрыва цепи и слабый контроль над полимеризацией.

Если же реализуется другая крайность, и образующаяся связь *металл-углерод* слишком прочная, то равновесие смещается в сторону образования устойчивого комплекса $[\sim P_m \text{---} \text{Met}L_n]$. Подавляющее большинство свободных радикалов оказывается необратимо связанными, и процесс радикальной полимеризации фактически необратимо ингибируется.

Наконец, если имеет место промежуточный вариант, при котором связь между атомом металла и радикалом достаточно лабильная, то при правильном подборе условий, в том числе температурных, возможно осуществление контролируемой радикальной полимеризации.

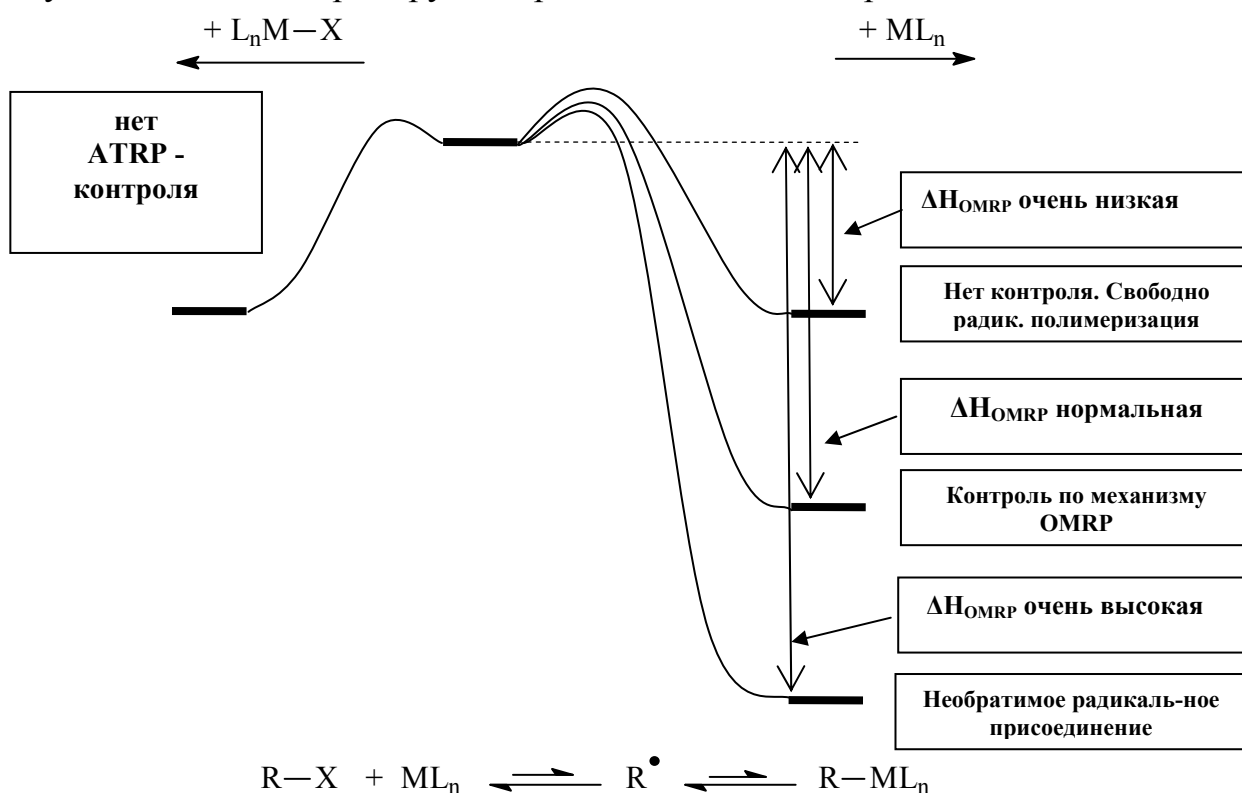


Рис.2.

Указанные рассуждения справедливы в том случае, когда в системе нет атомов галогена и невозможно протекание процесса по механизму **АТРР**. Если проанализировать систему, в которой в координационной сфере атома металла находится галоген, и для которой будет возможна полимеризация по

механизму **ATRP**, то в данном случае ситуация будет зависеть от величины ΔH_{ATRP} .

Самый простой случай, когда величина ΔH_{ATRP} очень высокая. В этом случае концентрация свободных радикалов будет очень низкой и полимеризация практически не пойдет, то есть по сути дела процесс будет заингибирован.

В другом случае (рис.2), когда ΔH_{ATRP} очень низкая, свободные радикалы не будут эффективно захватываться. При этом единственным возможным способом регулирования концентрации радикальных частиц будет их участие в процессе **OMRP**. При этом, если ΔH_{OMRP} также окажется очень низкой, то эффективного захвата радикалов не получится, и процесс пойдет по механизму обычной неконтролируемой полимеризации. В случае противоположной крайности (ΔH_{OMRP} очень высокая), все радикалы будут необратимо захвачены металлокомплексом и полимеризация будет заингибирована. Если же ΔH_{OMRP} имеет некоторое среднее оптимальное значение, которое позволяет обеспечить контроль концентрации радикалов в ходе полимеризации, то процесс пойдет в контролируемом режиме.

В этом случае, когда ΔH_{ATRP} имеет некоторое оптимальное значение, также возможно несколько вариантов (рис.3):

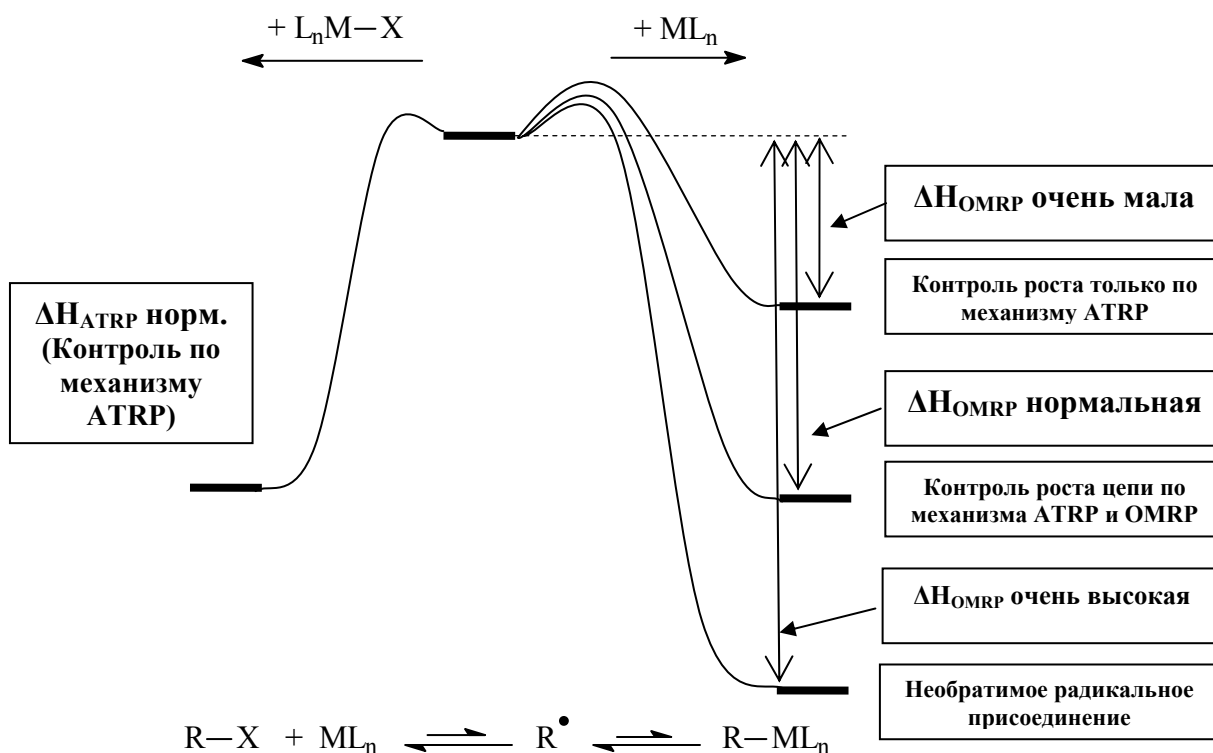


Рис.3.

Если значение ΔH_{OMRP} слишком мало, и захвата радикалов фактически не происходит, то реализуется контролируемый синтез макромолекул по механизму **ATRP**. В случае, если эта величина, напротив, слишком большая, то захват радикалов металлокомплексом будет необратимым. Концентрация радикалов значительно уменьшается, и полимеризации фактически не протекает (ингибируется). Наконец, если ΔH_{OMRP} имеет некое оптимальное

значение, то процесс может одновременно протекать как по механизму **ATRP**, так и **OMRP**.

Сравнительный анализ процессов контролируемого синтеза макромолекул, протекающих по механизмам **ATRP** и **OMRP**, свидетельствует о том, что оба метода характеризуются как неоспоримыми достоинствами, так и недостатками. Если сравнить количества катализатора, применяемые в том и другом случае, то более предпочтительным является проведение процесса по механизму **ATRP**. В данном случае требуются лишь каталитические количества металлокомплексов, которые могут быть снижены до миллионных долей по отношению к мономеру. Более того, катализатор может быть выделен из полимеризационной системы, регенерирован и вновь использован для проведения синтеза макромолекул. В случае **OMRP** необходимое количество металлокомплекса для ее осуществления определяется числом полимерных цепей и, следовательно, значительно выше, чем в случае **ATRP**. Другим неоспоримым достоинством **ATRP** является широкий спектр многофункциональных инициаторов и мономеров, а также простота получения блок-сополимеров, что позволяет достаточно легко синтезировать различные полимерные структуры, включая наноразмерные. Неоспоримым достоинством **OMRP** можно считать возможность получения полимеров на основе метакриловой кислоты и виниловых эфиров, характеризующихся узким молекулярно-массовым распределением, что не удастся осуществить в условиях **ATRP**, а также проведение полимеризации в водных средах.

ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ - ФРАГМЕНТАЦИИ

Процессы, протекающие по механизму «присоединения – фрагментации», связаны с иными принципами, нежели **SFRP** или **ATRP**. Указанные методы **КРП** основаны на том, что растущие макрорадикалы обратимо деактивируются специально вводимыми агентами. При этом гомолитический разрыв связи в «спящих» цепях происходит либо спонтанно (**SFRP**), либо катализируется комплексом переходного металла (**ATRP**). Достижение высокой степени контроля достигается за счет сильного смещения равновесия в сторону «спящих» цепей и очень низкими концентрациями радикалов роста (на уровне ppm).

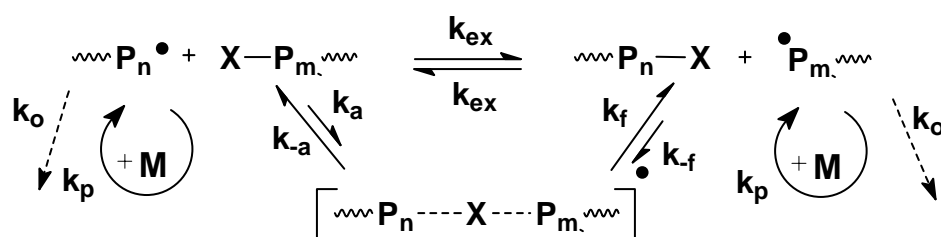


Схема 21

В процессах контролируемого синтеза макромолекул, основанных на вырожденной передаче, стационарная концентрация радикалов устанавливается за счет реакций иницирования и обрыва, и термодинамически нейтральной реакции передачи цепи на агент передачи ($\sim P_m-X$, Схема 21). Растущие радикалы вступают в вырожденный обмен со спящими цепями путем бимолекулярного взаимодействия. Обмен может происходить путем передачи атома (например, иода) либо группы (R_{Te} , R_2Sb и т.д.) или путем реакции присоединения-фрагментации с ненасыщенными метакрилатными олигомерами или дитиоэфиром. Процесс обмена обычно происходит через короткоживущий интермедиат, который в некоторых случаях может рассматриваться как переходное состояние. Однако в ряде систем время жизни интермедиата может быть достаточно длинным, позволяя затормаживать полимеризацию или принимать участие в побочных реакциях типа захвата радикалов роста или иницирования новых цепей.

В процессах с вырожденной передачей цепи используются классические свободно-радикальные инициаторы типа пероксидов и азосоединений. При этом общие кинетические закономерности и скорость полимеризации напоминают обычную неконтролируемую радикальную полимеризацию. Скорость пропорциональна квадратному корню из концентрации радикального инициатора и не зависит от концентрации агента передачи цепи. Для хорошего контроля необходимо, чтобы обмен был быстрым по сравнению с ростом ($k_{ex} > k_p$).

Вырожденная передача атома или группы атомов

Типичный пример вырожденной передачи происходит в присутствии обычных радикальных инициаторов и алкилиодидов (схема 22). К сожалению, для большинства мономеров константы скорости реакции обмена в этих системах ненамного больше (примерно в 3 раза), чем константы скорости роста. Это приводит к полимерам с достаточно высокой полидисперсностью ($M_w/M_n > 1.3$). В других системах на основе производных теллура, мышьяка, сурьмы и висмута обмен является более быстрым, что позволяет достигнуть лучшего контроля. Следует отметить, что в том случае, когда **ATRP** инициируется алкилиодидами, в системе происходит вырожденная передача цепи в дополнение к **ATRP** процессу. Считается, что вырожденный обмен имеет место и в некоторых системах, работающих по механизму **SFRP** и инициированных профириновыми комплексами кобальта, а также в ряде фотоиницированных дитиокарбаматных системах.

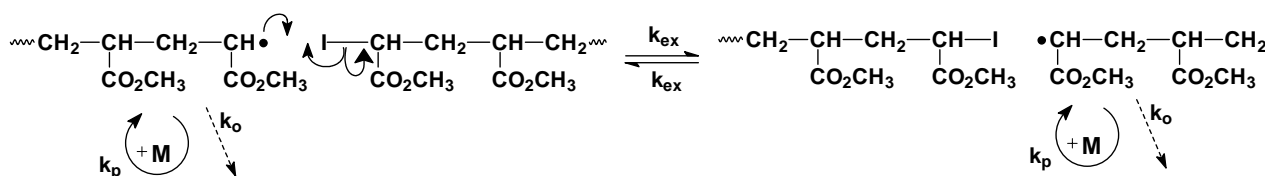


Схема 22

Присоединение-фрагментация с участием поли(мет)акрилатов

Схема реакции присоединения-отщепления была изначально применена к полимеризации ненасыщенных метакриловых эфиров:

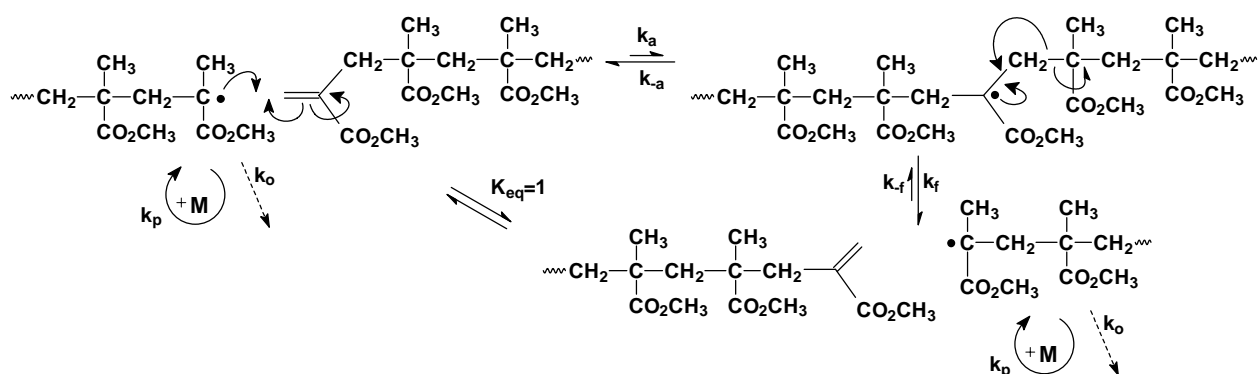


Схема 23

Процессы переноса протекают через промежуточные частицы, образованные путем присоединения ненасыщенной цепи к растущему радикалу. Промежуточная частица может впоследствии распасться по одному из двух возможных путей: с образованием исходных частиц (k_a) или диссоциировать по другой связи (k_f), дав возможность роста другой цепи.

В вырожденной передаче с ненасыщенными метакрилатами константы скорости реакции присоединения имеют меньшие значения, чем константы скорости реакции роста, приводя к полимерам с высокой полидисперсностью. Однако полимеры с низкой полидисперсностью могут быть получены путем постепенного медленного введения мономера. При этом скорость обмена не изменяется, но скорость роста может быть существенно уменьшена, что в конечном итоге ведет к лучшему контролю.

Вырожденная передача цепи с участием тиоэфиров и их аналогов

Установлено, что эффективными агентами передачи цепи по механизму обратимого присоединения-фрагментации или **RAFT** являются различные дитиоэфиры, дитиокарбаматы, тритиокарбаматы и ксантанаты. Их применение позволяет успешно управлять параметрами молекулярно-массового распределения и даже молекулярной архитектурой.

После того, как растущие макрорадикалы присоединяются по двойной связи углерод-сера **RAFT** - реактива (с константой скорости k_d , см. схему 24), образовавшийся радикальный аддукт, подвергается β -расщеплению, что приводит либо к исходным частицам или к образованию другого иницирующего (макро)радикала:

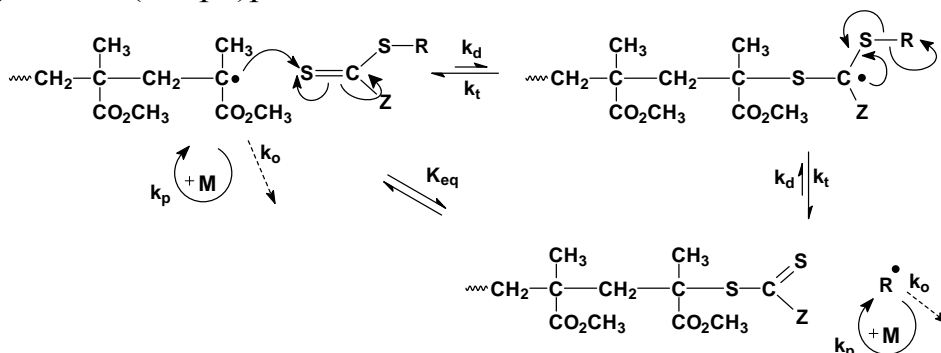


Схема 24

Таким образом, устанавливается равновесие между спящими и активными цепями. Однако следует отметить, что различия в скоростях присоединения/фрагментации растущего радикала к исходному **RAFT**-реагенту и к полимерным **RAFT**-реагентам будут влиять на кинетические параметры процесса на ранних и поздних стадиях **RAFT** полимеризации. На основе квантово-химических расчетов установлено, что эти константы равновесия являются большими (превышают 10^6) и увеличиваются с ростом длины цепи.

Взаимосвязь строения и реакционной способности в процессах RAFT

Принципы **RAFT** тесно связаны с таковыми для вышеупомянутого процесса присоединения-фрагментации для ненасыщенных полиметакрилатов. Однако структурное разнообразие **RAFT**-реактивов значительно больше, что в конечном счете позволяет осуществить лучший

контроль над полимеризацией более широкого круга мономеров. Как R, так и Z группы **RAFT**-реагента должны быть тщательно подобраны, чтобы обеспечить соответствующий контроль. Вообще, R[•] должен быть более устойчивым радикалом, чем P_n[•], чтобы эффективно распадаться и начинать полимеризацию. При выборе группы R должны приниматься во внимание стабильность спящих цепей и скорость присоединения R[•] к данному мономеру. Порядок уходящей способности R-группы отражает важность как стерических, так и электронных эффектов. Стерические эффекты в **RAFT** гораздо более важны, чем в **ATRP**. Эти рассуждения иллюстрируются следующим фактом. В **RAFT**-полимеризации **ММА** в присутствии дитиобензоатов эффективность уходящих групп падает в ряду:

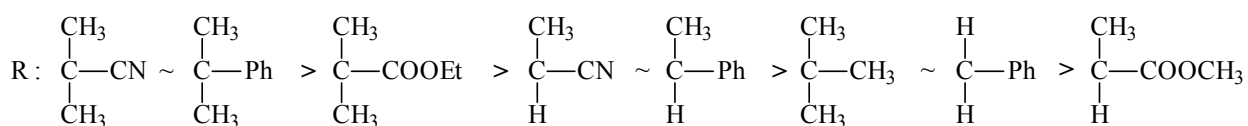


Рис.4. Порядок убывания уходящей способности R групп в **RAFT**

Фактически, только **RAFT**-реагенты с первыми двумя группами были эффективны в синтезе узкодисперсного **ПММА**.

Структура Z группы не менее важна. Стабилизирующие Z группы типа фенильного кольца эффективны в полимеризации стирола и метакрилатов, но они замедляют полимеризацию акрилатов и ингибируют полимеризацию виниловых эфиров. С другой стороны, очень слабо стабилизирующие группы типа -NR₂ в дитиокарбаматах или -OR в ксантатах являются эффективными для виниловых эфиров, но неэффективными для стирола.

Замедление и обрыв в процессах **RAFT**

Протекание полимеризации по **RAFT**-механизму всегда сопряжены с побочными реакциями замещения и бимолекулярного обрыва. При этом их вероятность во многом зависит от выбора агента передачи для конкретного мономера, а также условий реакции. При высоких концентрациях **RAFT**-агента достаточно часто наблюдается существенное замедление процесса.

Замедление может быть обусловлено стабилизацией промежуточного радикала. Это связано с тем, что чем выше устойчивость промежуточных радикальных аддуктов, тем ниже скорость их фрагментации, что в конечном итоге влечет задержку установления стационарной концентрации растущих радикалов. В соответствии с этим механизмом, после установления стационарного состояния замедление не должно наблюдаться, чего не наблюдается на практике. Другие альтернативные модели замедления включают механизм обратимого обрыва за счет образующихся интермедиатов, являющихся стабильными радикалами. Однако независимо от модели, степень замедления увеличивается с увеличением стабильности промежуточного радикала.

Процессы обрыва в ряде случаев могут приводить к формированию разветвленных (звездообразных) структур, которые были выделены в модельных экспериментах.

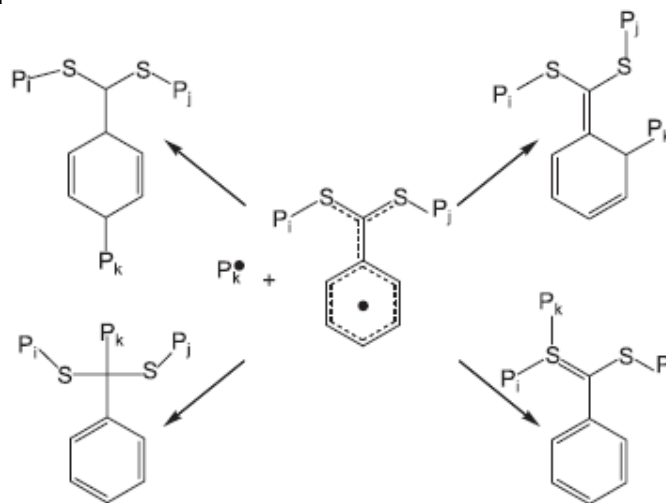


Схема 25

Следует отметить, что недостатком полимеров, получающихся в соответствии с методологией **RAFT**, является наличие в полимере дитиоэфирных групп, придающих полимеру окраску и неприятный запах при ее выщелачивании. Однако данная проблема также решается. Показано, что концевые группы могут быть эффективно удалены из готового продукта путем добавки большого избытка **ДАК**. В ряде случаев дитиоэфиры разлагаются в присутствии первичных аминов.

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ

В настоящее время в мире в год производится около 150 млн. тонн синтетических полимеров, причем большую часть этого количества составляют так называемые крупнотоннажные полимеры, и, прежде всего полимеры на основе виниловых мономеров. Причем к полимерным материалам предъявляются все новые и новые требования, а количество мономеров, и как следствие – типов полимеров является ограниченным. Одним из наиболее простых и доступных методов получения новых полимерных материалов является проведение радикальной сополимеризации. Применение методов контролируемого синтеза при сополимеризации позволяет не только контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров, но и получать новые структуры, недоступные классической **РП**.

Для начала рассмотрим модель сополимеризации по механизму **SFRP**. Главная особенность **КРП** по сравнению с традиционной **РП** заключается в наличии равновесия между растущим (“живым”) и неактивным (“спящим”) состояниями. При сополимеризации двух мономеров в рамках классической модели концевое звено Майо – Льюиса равновесие между активными и

спящими цепями будет определяться не одним, а двумя параллельными взаимодействиями:

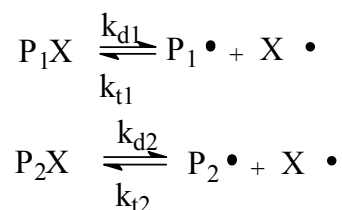


Схема 26

где P_1X и P_2X – аддукты нитроксила с макрорадикалом, имеющим на конце звено первого (M_1) и второго (M_2) мономеров

В общем случае, способности указанных аддуктов к диссоциации на радикалы различаются, а процесс сополимеризации можно охарактеризовать эффективной константой равновесия $K_{эф}$, являющейся комбинацией истинных констант равновесия

$$K_{эф} = K_1(P_1X) + K_2(P_2X),$$

где, K_1 и K_2 - истинные константы равновесия при гомополимеризации

$$K_1 = ([P_1 \cdot] \cdot [X \cdot]) / [P_1X], \quad K_2 = ([P_2 \cdot] \cdot [X \cdot]) / [P_2X],$$

(P_1X) и (P_2X) – доли соответствующих концевых звеньев в сополимере.

При этом в зависимости от соотношения величин K_1 и K_2 и от изменения доли аддуктов P_1X и P_2X по ходу реакции процесс может протекать в различных режимах.

«Идеальная» контролируемая радикальная сополимеризация

Если оба аддукта P_1X и P_2X (схема 26) легко диссоциируют на радикалы, т.е. $K_1 \approx K_2 \geq 10^{-11}$ моль/л, то процесс протекает практически так же, как и гомополимеризация в контролируемом режиме. Подобная ситуация реализуется при сополимеризации **СТ** и его аналогов в присутствии **ТЕМПО**. При сополимеризации **СТ** и хлорметилстирола, инициированной **ПБ**, независимо от соотношения мономеров наблюдается низкая полидисперсность сополимеров ($M_w/M_n < 1.36$) до глубоких конверсий (~80%). Соплимеризация **СТ** с винилпиридином также может протекать в контролируемом режиме, так как винилпиридин подобен **СТ** в полимеризации с участием **ТЕМПО**.

Строение макромолекул сополимера в рассматриваемой ситуации определяется обычными законами радикальной сополимеризации. Не существует принципиальных препятствий для контролируемого синтеза с помощью идеальной псевдоживой сополимеризации статистических, градиентных и чередующихся сополимеров. Естественно, что в идеальной псевдоживой сополимеризации все цепи растут одновременно и единообразно, поэтому сополимер должен характеризоваться не только узким молекулярно-массовым распределением, но и высокой композиционной однородностью.

«Затухающая» сополимеризация в режиме «живых» цепей

Более сложен механизм радикальной сополимеризации с участием нитроксидов, когда реализуется ситуация, в которой $K_1 \gg K_2$. В этих условиях по ходу сополимеризации неизбежно накапливаются неактивные аддукты P_2X , практически не способные к реиницированию. Степень проявления псевдоживого механизма в таких процессах будет определяться скоростью накопления неактивных аддуктов, которая в свою очередь зависит от относительной активности сомономеров.

“Азеотропный” режим. Несмотря на вышеизложенное, контролируемая сополимеризация до глубоких конверсий возможна и в случае, когда $K_1 \gg K_2 \approx 0$. Для этого необходимо подобрать мономерную пару так, чтобы на конце растущих цепей в основном находился радикал $P_1\cdot$. Это возможно в том случае, если радикал $P_1\cdot$ существенно менее активен, чем $P_2\cdot$ (соответственно мономер M_1 более активен в радикальной полимеризации, чем M_2). Основные условия осуществления “азеотропной” контролируемой сополимеризации:

- один из мономеров должен быть способен полимеризоваться в контролируемом режиме;
- активность этого мономера в радикальной сополимеризации должна быть существенно выше, чем второго;
- соотношение концентрации мономеров M_1 и M_2 не должно сильно меняться по ходу реакции.

Соотношение между сомономерами остается практически постоянным в течение сополимеризации, если оно берется в азеотропном соотношении или при составе реагентов, близком к азеотропному.

Перечисленным критериям в **SFRP** удовлетворяют различные мономерные пары с участием **СТ**, так как стирол в силу своей химической природы, во-первых, один из самых активных мономеров в радикальной сополимеризации, а во-вторых, это наиболее удобный мономер для полимеризации в контролируемом режиме под действием нитроксидов. Этот факт используется для проведения сополимеризация **СТ** со многими мономерами, не склонными к контролируемой полимеризации.

Накопление неактивных аддуктов в “азеотропной” сополимеризации **СТ** с акрилатами проявляется в том, что полидисперсность сополимеров в области конверсий выше 60 % возрастает до 1,5 – 1,7. В области средних конверсий “азеотропная” сополимеризация с участием нитроксидов, в частности **ТЕМПО**, позволяет осуществлять контролируемый синтез сополимеров с линейным конверсионным ростом M_n и узким **ММР** ($M_w/M_n = 1.2 - 1.3$). Образующиеся при этом сополимеры, характеризуются статистическим распределением звеньев, их состав, естественно, соответствует составу мономерной смеси.

“Градиентный” режим. Сополимеризация в этом режиме происходит, как и в предыдущем случае когда, один из мономеров легко полимеризуется в контролируемом режиме, причем его активность в радикальной

сополимеризации много выше, чем второго. В отличие от процесса, протекающего в “азеотропном” режиме, в данном случае природа и исходное соотношение сомономеров таковы, что в ходе сополимеризации доля активного мономера постоянно снижается (в частности, до полного исчерпания).

Этот режим совпадает с “азеотропным” в том, что контролируемый характер процесса задается обратимым ингибированием макрорадикалов активного мономера, но отличается от него тем, что количество лабильных аддуктов P_1X постоянно сокращается по ходу сополимеризации в соответствии с уменьшением концентрации активного мономера. Сополимеризация начинается как контролируемая, однако по мере расхода активного мономера ее скорость снижается, и в случае, когда аддукты P_2X практически не способны к диссоциации ($K_2 < 10^{-13}$ моль/л), она может вообще прекратиться, как только в системе исчезают полностью реакционноспособные аддукты P_1X . Состав макрорадикалов постоянно меняется в связи с изменением состава мономерной смеси. В конце процесса образуется сополимер, макромолекулы которого имеют состав, изменяющийся вдоль цепи от одного конца к другому.

Яркими примерами “градиентной” затухающей сополимеризации служит сополимеризация **СТ** с винилацетатом и **N**-винилпирролидоном (**ВП**) под действием **ТЕМПО**. Несмотря на то, что сополимеризация в “градиентном” режиме, как правило, не доходит до полных конверсий обоих мономеров, она позволяет получать сополимеры **СТ** с **ВА**, **ВП** и акрилатами с относительно узким **ММР** со специфическими физико-химическими свойствами.

Необходимо отметить, что одно из главных преимуществ контролируемой радикальной полимеризации по сравнению с ионной и координационной полимеризацией это возможность получения статистических сополимеров заданного состава. В традиционных катионных и анионных процессах существует множество проблем, связанных с различными условиями полимеризации мономеров. В ранних работах с использованием **ТЕМПО** было показано, что статистические сополимеры могут быть синтезированы в условиях, при которых невозможен контроль гомополимеризации мономеров, отличных от стирола.

Экспериментально установлено, что относительные активности сомономеров при контролируемой радикальной сополимеризации те же, что и в обычной радикальной сополимеризации. При этом по мере протекания процесса состав мономерной смеси изменяется из-за расхода более активного мономера. Как следствие этого, сополимеры, полученные в условиях обратимого ингибирования, отличаются на молекулярном уровне от сополимеров, полученных традиционными радикальными методами. При обычной полимеризации непрерывное зарождение и обрыв цепей в течение всего процесса приводит к тому, что цепи, образованные на низких конверсиях, отличаются по мономерному соотношению в сравнении с цепями, образовавшимися в полимеризации позднее. Следовательно, конечный продукт представляет собой сложную смесь статистических

сополимеров с различными мономерными композициями и разной **ММ**. В случае контролируемой полимеризации все цепи зарождаются в одно время и растут с приблизительно одинаковой скоростью. При этом их состав равномерно изменяется в соответствии с изменением концентраций сомономеров. Как результат, все цепи статического сополимера имеют одинаковый состав и низкую полидисперсность.

Блок-сополимеризация как путь осуществления макромолекулярного дизайна

Уникальным достоинством живой анионной полимеризации, обусловившим большой интерес к ней, а также ее практическое применение является получение блок-сополимеров – полимеров, макромолекулы которых состоят из двух фрагментов, построенных из разных мономерных единиц. Возможность получения блок-сополимеров методами **КРП** вытекает из самой природы процесса. Механизм пофрагментарного роста цепи предполагает, что выделенный на любой стадии полимер может реинициировать полимеризацию новой порции мономера. При использовании на первой и второй стадиях процесса разных мономеров должен получаться блок-сополимер. Очевидно, что блок-сополимер с контролируемой длиной блоков будет в случае *последовательной полимеризации* образовываться только в тех системах, если каждый из мономеров способен полимеризоваться в контролируемом режиме.

При использовании таких нитроксидов как **ТЕМПО** и *ди-трет.-бутилнитроксил* возможно проведение блок-сополимеризации **СТ** и его аналогов. Последовательная полимеризация в присутствии **ТЕМПО** позволяет проводить контролируемый синтез важных с практической точки зрения блок-сополимеров **СТ** с бутадиеном и изопреном. Все эти блок-сополимеры, полученные с высоким выходом, характеризуются регулируемой **ММ** и относительно узкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.2-1.4$).

Методология **ATRP** также успешно применяется в синтезе блок-сополимеров. При этом для их успешного получения необходимо соблюдать последовательность прививки мономеров. Например, для получения блок-сополимеров **ММА** и **МА** можно применить два подхода, начиная синтез с блока **ММА** или **МА**. Показано, что узкодисперсный блок-сополимер можно получить лишь в первом случае.

Для успешного образования блок-сополимера необходимо, чтобы реиницирование из макроинициатора проходило быстрее, чем нарастание второго блока. В этом случае предпочтительно использовать макроинициаторы на основе поли**ММА**, поскольку в их случае перенос атома галогена, сопровождающийся образованием третичного макрорадикала происходит легче, чем в случае **МА**, при полимеризации которого образуется вторичный радикал. Проведенные эксперименты и ряд расчетов показали, что при получении блок-сополимеров нужно придерживаться следующей

последовательности блоков: **АН**→**ММА**→**СТ**→**МА**. При этом характер эфирной группы в (мет)акрилате практически не имеет значения.

Иногда для успешного синтеза блок-сополимеров необходимо провести обмен галогена, например хлора на бром, как в случае получения блок-сополимеров стирола с 2-(диметиламино)этилметакрилатом.

Контролируемый синтез блок-сополимеров можно осуществить с помощью *комбинированного подхода*, заключающегося в получении различными химическими методами полимеров, содержащих концевую лабильную нитроксильную группу. Такие соединения затем применяют как макроинициаторы **КРП** других мономеров.

Так, алкоксиамины могут быть использованы как агенты ограничения цепи для прекращения полимеризации первого мономера в условиях “живой” ионной полимеризации. Макромолекулы, содержащие на конце алкоксиаминовый фрагмент, могут быть далее применимы как макроинициаторы для получения блок-сополимеров. Показано, что при добавлении аддуктов **ТЕМПО** к “живому” полибутадиениллитию образуется полимер с концевой **ТЕМПО**-группой почти с количественным выходом. Модифицированный таким образом полибутадиен инициирует полимеризацию **СТ** в режиме живых цепей с образованием блок-сополимера с низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.2-1.4$), высоким выходом и регулируемой **ММ**.

Наилучшим примером этого подхода является синтез блок-сополимеров на основе полиэтиленгликоля (Схема 27). Макроинициатор на основе полиэтиленгликоля был использован для полимеризации целого ряда виниловых мономеров с образованием амфифильных блок-сополимеров, имеющих очень низкую полидисперсность ($M_w/M_n=1.05-1.10$). Примечательно, что использование макроинициаторов в противоположность обычным низкомолекулярным алкоксиаминам обуславливает меньшую вероятность взаимодействия растущих радикалов и, как следствие, лучший контроль полимеризации.

Еще одним методом синтеза блок-сополимеров является *применение бифункциональных инициаторов*, в молекуле которых содержатся и алкоксиаминовый фрагмент, и группа, инициирующая радикальную или ионную полимеризацию. Применение таких инициаторов позволяет получать блок-сополимеры **СТ** с любыми виниловыми мономерами, полимеризующимися по радикальному и ионному механизму.

Несмотря на то, что блок-сополимеры, полученные путем **КРП**, уступают по качеству контроля своей структуры лучшим примерам полимерных материалов, синтезированных с помощью анионных методов, “живая” радиальная полимеризация имеет преимущество в большей доступности и “терпимости” к функциональным группам. Кроме того, радикальная природа полимеризации допускает новые типы блок-сополимеров, в которых как один из блоков выступают статистические сополимеры, а не гомополимеры.

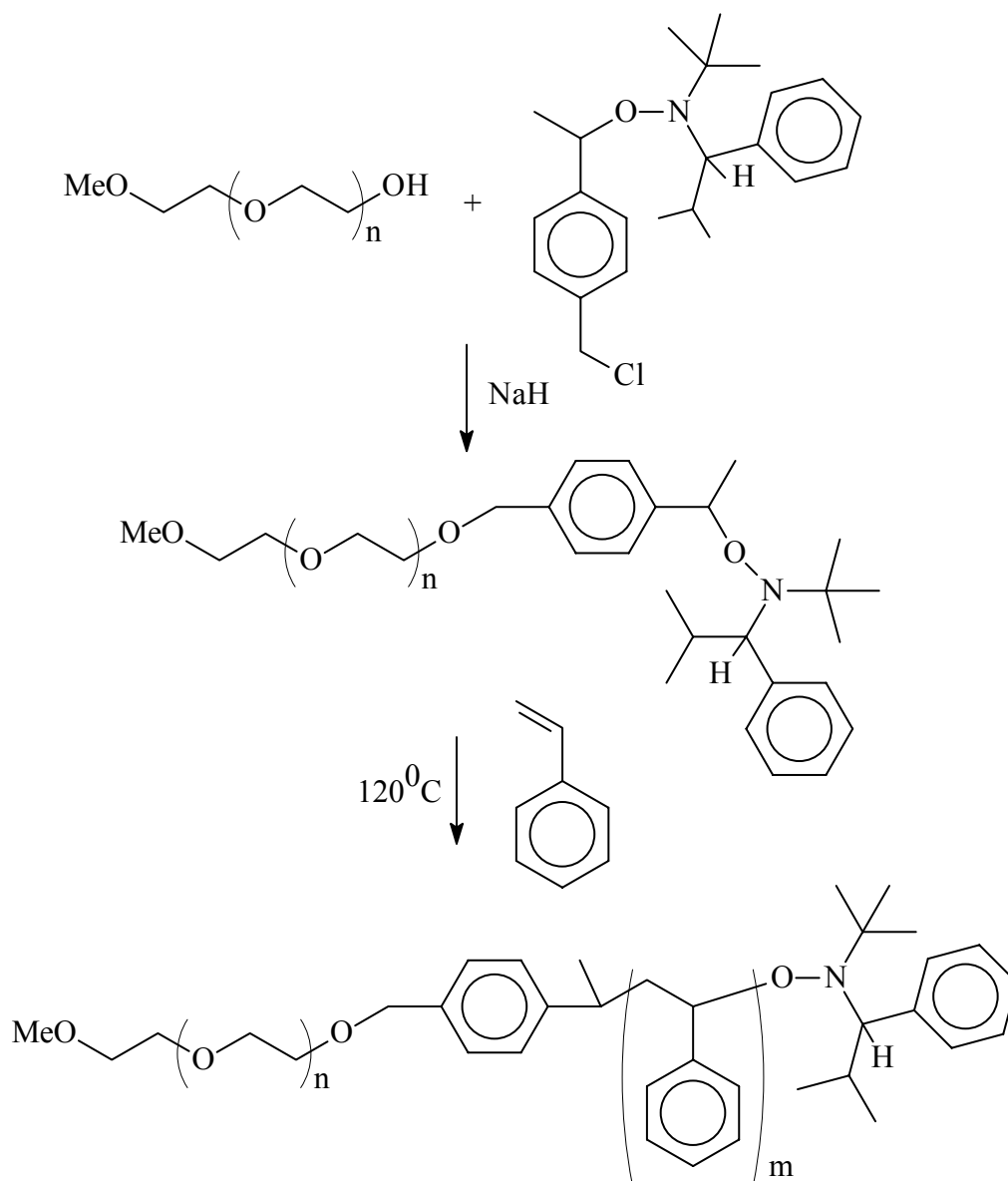


Схема 27

Таким образом, результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что **КРП** является одним из наиболее перспективных направлений синтетической химии полимеров. Этот метод позволяет регулировать молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров, в частности, получать высокомолекулярные соединения с узким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, он открывает широкие перспективы для макромолекулярного дизайна, например, дает возможность синтеза градиентных, статистических и блок-сополимеров, а также получения различных разветвленных макромолекул.

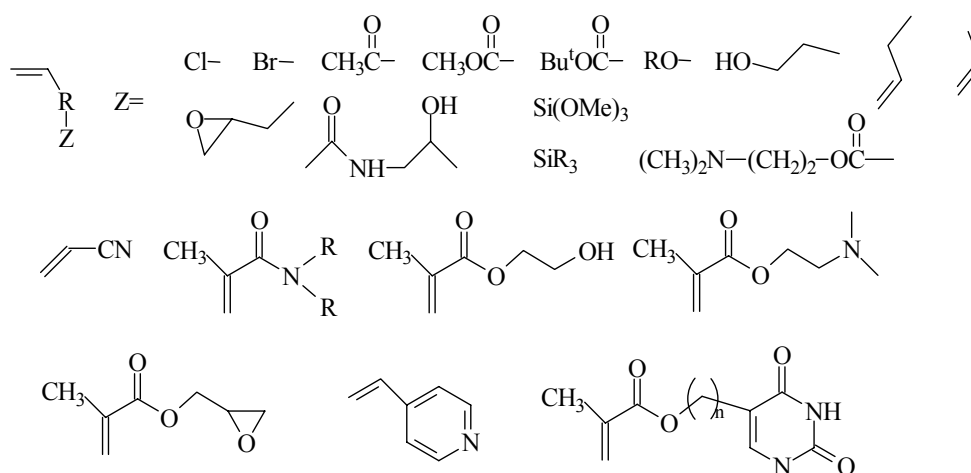
Как отмечалось выше, методы **КРП** и те возможности для получения макромолекул с определенной структурой и заданным комплексом свойств, которые они предоставляют, весьма интересны и перспективны в отношении практического применения, например, в плане синтеза водорастворимых и биологически активных полимеров.

ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ

Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что **КРП** является незаменимым инструментом в синтезе функциональных полимеров, включая термопласты и олигомеры с заданными характеристиками и свойствами, привитые и блок-сополимеры, в том числе одновременно содержащие в своем составе олефиновые звенья и фрагменты полярных мономеров.

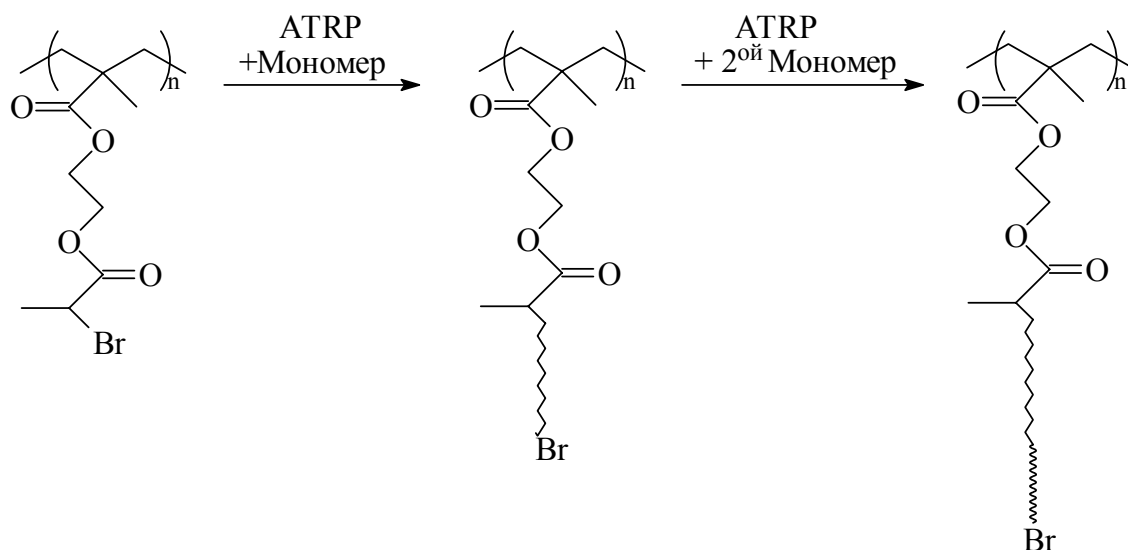
Синтез функциональных полимеров методами контролируемой радикальной полимеризации

Наибольшие перспективы в плане получения новых материалов открывает полимеризация по механизму с переносом атома. Введение функциональных групп в молекулы полимеров в условиях **КРП** возможно несколькими путями. Первый и наиболее распространенный из них состоит в непосредственной полимеризации мономеров, содержащих функциональные группы в своем составе. В настоящее время методами контролируемой радикальной полимеризации осуществлен синтез гомо- и сополимеров, включая блок-сополимеры на основе широкого круга мономеров:



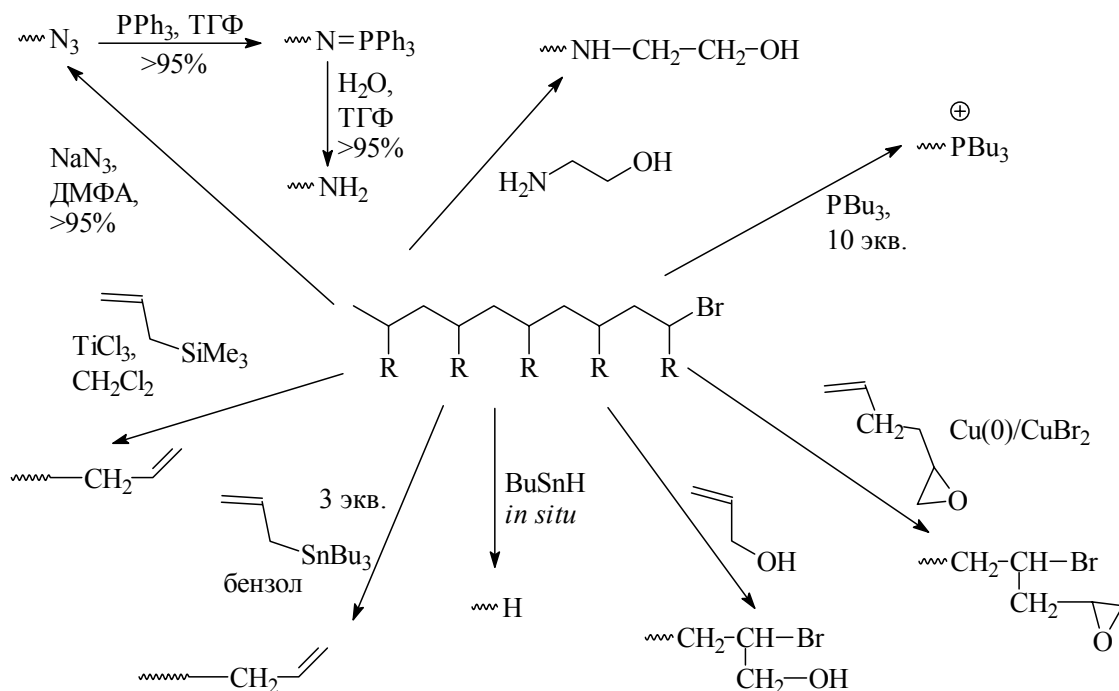
Необходимое условие для успешного проведения синтеза – инертность функциональных групп мономера по отношению к металлокомплексному катализатору. В этой связи разработка высокоэффективных «толерантных» к мономеру металлокомплексных катализаторов является одной из важнейших задач синтетиков, связанных с проблемой **КРП**.

Второй путь синтеза функциональных полимеров состоит в использовании металлокомплексов для модификации мономерных звеньев непосредственно в полимере. Причем в данном случае возможен синтез как ди-, так и поли-блок-сополимеров, что открывает широкие возможности для макромолекулярного дизайна в условиях радикального инициирования:



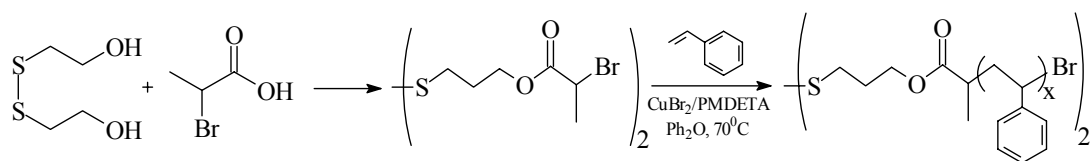
Третий и наиболее изученный путь синтеза функциональных полимерных структур состоит в трансформации концевых групп полимеров.

Практически неограниченные перспективы в этом направлении открываются в том случае, если на конце полимерной цепочки находятся атомы галогена, гидроксигруппы или аминогруппы и их аналоги. При этом за счет реакций нуклеофильного замещения, активно протекающих именно в присутствии металлокомплексов, возможно введение в полимер самых разнообразных органических и неорганических фрагментов:



Не меньшие перспективы в плане макромолекулярного дизайна открывает использование функциональных инициаторов. Если инициатор содержит в своем составе атомы галогена, спиртовые, сложноэфирные или амидные группы, а также ароматические структуры и серусодержащие фрагменты, то эти фрагменты в результате иницирования полимеризации будут находиться на одном из концов полимерной цепочки. В дальнейшем

возможна модификация этих групп с использованием металлокомплексных катализаторов:



Имеющиеся литературные данные, в том числе приведенный выше материал, однозначно свидетельствуют о том, что в настоящее время синтетическая химия полимеров в лице **ATRP** фактически выполняет интегрирующую роль, объединяя в себе достижения органической, металлоорганической и координационной химии, а также «живой» ионной и радикальной полимеризации, тем самым оказывая самое непосредственное влияние на развитие этих областей химической науки.

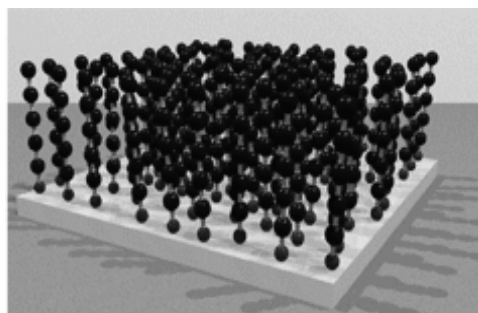
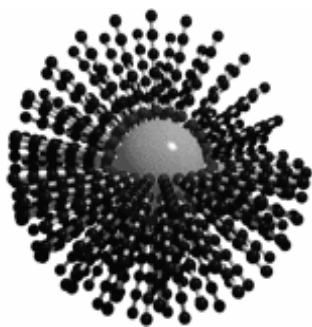
Практическое применение КРП для синтеза новых материалов, в том числе наноразмерных полимерных структур

Рассмотренные в предыдущем разделе методы синтеза функциональных полимерных материалов открывают широкие возможности для прививки полимерных фрагментов к органическим и неорганическим поверхностям, включая металлы, и в этой связи могут быть использованы для получения наноразмерных структур и материалов, в том числе гибридных органических-неорганических систем и композиций.

Так, блок-сополимеры на основе акрилатов и других полярных мономеров весьма перспективны как полярные термопластичные эластомеры. Такие материалы нашли применение как клеи и изоляторы, смазки и покрытия в автомобилестроении, а также в более тонких областях индустрии, включая медицину. Термопласты этого типа имеют два существенных преимущества перед кротоном, производство которого стало возможно благодаря открытию живой ионной полимеризации около 50 лет назад: они характеризуются более высокой стабильностью по отношению к теплу и ультрафиолету, а также не разбухают в присутствии углеводородов.

Амфифильные блок-сополимеры с водорастворимыми сегментами успешно используются как эффективные поверхностно-активные вещества, а также нашли применение как диспергирующие агенты и добавки в косметической и медицинской промышленности. Кроме того, сегментированные сополимеры с наноструктурной морфологией уже используются в микроэлектронных устройствах.

Управление разветвленностью позволяет осуществить строгий контроль над вязкостью расплавов полимеров и их обработкой. Ярким примером контроля за топологией может служить молекулярный «ершик» («щетка»):



Такие полимеры при условии слабой сшивки приводят к сверхмягким эластомерам с модулем упругости, близким к гидрогелям. При этом гидрогели должны разбухнуть в 100 и более раз для достижения низких значений модуля упругости, а молекулярные щетки, синтезированные методами **КРП**, «раздуты» за счет своих собственных боковых цепей. Материалы этого типа весьма перспективны для изготовления внутриглазных линз и других медицинских целей. Кроме того, они характеризуются высокой ионной проводимостью.

Синтезированные методами **КРП** молекулярные гибриды, образованные за счет ковалентного присоединения функционального полимера либо к неорганическому компоненту, либо к природному материалу, могут привести к созданию многочисленных материалов с недостижимыми до этого свойствами. Подобные гибриды и нанокомпозиты обеспечивают лучшую диспергацию неорганических компонентов (пигментов, сажи, углеродных нанотрубок, наночастиц), существенно увеличивают стабильность таких дисперсий и позволяют получать молекулярные нанокомпозиты.

Следует отметить, что металлкатализируемые процессы **КРП** представляют собой весьма эффективный способ функционализации различных твердых поверхностей. В настоящее время количество сообщений, связанных с модификацией неорганических и органических поверхностей методами контролируемого синтеза драматически увеличивается. В первую очередь это кремнийсодержащие материалы, различные аллотропные модификации углерода, металлы, включая золото, титан, железо и другие, неорганические полимеры и т.п.

Другие потенциальные области применения включают микроэлектронику, литографию, оптоэлектронику, специальные мембраны, датчики и т.п. Полимеры, полученные посредством **КРП**, хорошо подходят для биомедицинского использования, например как компоненты для восстановления тканей и костей, управляемой доставки лекарственных препаратов, изготовления антибактериальных поверхностей, регулирования активности ферментов и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, многочисленные исследования, проведенные в последние годы в области контролируемой радикальной полимеризации, свидетельствуют о том, что комплексы металлов переменной валентности являются уникальными реагентами контролируемого синтеза макромолекул, поскольку в зависимости от строения атома металла и его лигандного окружения позволяют проводить процесс радикальной полимеризации по двум ключевым механизмам – Atom Transfer Radical Polymerization и Stable Free Radical Polymerization. Причем, в ряде случаев они дают возможность целенаправленно влиять на реакционную способность радикалов роста в результате координационного взаимодействия с последними. Следует также отметить важность методологий **SFRP** и **RAFT**, которые являются ценными инструментами как для получения гомополимеров с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками, так и для осуществления функционализации полимеров.

С практической точки зрения исключительно важно, что процессы контролируемого синтеза могут протекать в сравнительно мягких температурных условиях, соответствующих режимам промышленного синтеза полимеров. Широкий спектр систем **КРП** и условий, в которых они эффективно работают, позволяет обеспечить беспрецедентный контроль за синтезом функциональных полимеров, включая получение термопластичных полимеров и олигомеров с заданными характеристиками и свойствами, привитых и блок-сополимеров, в том числе одновременно содержащих в своем составе олефиновые звенья и фрагменты полярных мономеров. Рассмотренные методы открывают широкие перспективы для создания наноразмерных полимерных композитов для микроэлектроники, производства полимеров медицинского назначения, а также биоразлагаемых и легко утилизируемых полимерных материалов.

Несомненно, что **КРП** имеет очень яркое будущее, как неоспоримо и то, что в течение нескольких следующих лет на рынке появится много новых продуктов, синтезированных в условиях «живой» радикальной полимеризации. Как недавно было предсказано К. Matyjaszewski - одним из классиков полимеризации в режиме «живых» цепей, общая стоимость материалов, производимых за год с использованием методов контролируемого синтеза, уже в самое ближайшее время достигнет 20 миллиардов долларов, соответствуя 10-15 % от всех материалов, получаемых путем радикальной полимеризации. Однако достижение этой цели требует объединенных усилий химиков-синтетиков, физиков-полимерщиков, инженеров-технологов и специалистов по маркетингу, как это случилось, когда M. Szwarc открыл живую анионную полимеризацию. Важно, чтобы российская полимерная химия и в том числе ее нижегородская ветвь не остались в стороне от этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Di Lena F., Matyjaszewski K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization // *Progress in Polymer Science*. 2010. V.35. № 8. P.959-1021.
2. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis // *Chemical Reviews*. 2009. V.109. P.4963-5050.
3. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи // *Успехи химии*. 2009. Т.78. № 6. С. 579–614.
4. Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул // *Успехи химии*. 2008. Т.77. №7. С. 672-689.
5. Гришин Д.Ф. Металлоорганические соединения как обратимые спиновые ловушки и регуляторы роста цепи в процессах радикальной полимеризации // *Высокомолекулярные соединения*. 2008. Т.50А. №3. С.373-398.
6. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L. *Macromolecular engineering. Precise synthesis, materials, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH. 2007. 564 p.
7. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. *Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives* // *Progress in Polymer Science*. 2007. V.32. № 1. P.93-146.
8. Якиманский А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров // *Высокомолекулярные соединения*. 2005. Т.47 С. №5. С.1241-1301.
9. Oudian G. *Principles of Polymerization*. West Sussex: Wiley & Sons. 2004. 834 p.
10. Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черногловка: ИПХФ РАН. 2003. 151 с.
11. Matyjaszewski K., Davis T.P. *Handbook of Radical Polymerization*. West Sussex: Wiley & Sons. 2002. 936 p.
12. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управление ростом полимерной цепи // *Успехи химии*. 2001. Т.70. №5. С.486-509.
13. Kamigaito M., Ando I., Sawamoto M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization // *Chemical Reviews*. 2001. V.101. № 12. P.3689-3745.
14. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations // *Chemical Reviews*. 2001. №101. P.3661-3688.
15. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации // *Высокомолекулярные соединения*. 2001. Т.43С. № 9. С.1689-1728.

16. Королев Г.В., Марченко А.П. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей // Успехи химии. 2000. Т.69. №5. С.447-475.
17. Szwarc M. Carbocations, living polymers and electron transfer processes. New York: Interscience publishers. 1968. 346 p.
18. Szwarc M. Living polymers // Nature. 1956. V.178. P.1168-1169.
19. Szwarc M., Levy M., Milkovich R. A new method of formation of block polymers // Journal American Chemical Society. 1956. V.78. №11. P.2656-2657.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Дмитрий Федорович Гришин
Иван Дмитриевич Гришин

Электронное учебное пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23