

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

**Химический факультет
Кафедра химии полимеров**

УМАРОВА ДИЛМИРА ФАХРИДДИН КИЗИ

**ОБЗОР УСПЕХОВ ДОСТИГНУТЫХ ПРИ РЕГУЛИРОВАНИИ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**Научный руководитель:
Шахидова Д.Н.**

Ташкент-2014

Оглавление

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I. Основные методологии контролируемой радикальной полимеризации	5
1.1. Особенности и основные закономерности контролируемой радикальной полимеризации	5
1.2. Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации .	8
Глава II. Контролируемый синтез макромолекул по механизму с переносом атома.	11
2.1. Подходы к установлению АТКР - равновесия	14
2.2. Наиболее эффективные катализаторы АТКР	18
Глава III. Полимеризация виниловых мономеров по механизму рекомбинации-диссоциации	25
Глава IV. Регулирование радикальной полимеризации мономеров с ионогенными группами по теории «ионных пар»	29
Выводы	42
Список использованной литературы	44

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. 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. 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.

Решением этой проблемы стало открытие в конце прошлого века методологии контролируемой радикальной полимеризации. 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 контролируемой радикальной полимеризации 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.

Целью данной работы является сбор информации по контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров и их классификация. Ознакомление читателя с успехами, достигнутыми в последние годы в данной области.

Практическая значимость работы. Данный обзор литературы будет полезен для ознакомления вопросами контролируемой радикальной полимеризации виниловых полимеров учащихся студентов по направлению 5140500 –Химия и магистратуры 5A140500 –Химия (высокомолекулярные соединения), а также для всех интересующихся вопросами химии высокомолекулярных соединений.

ГЛАВА I. 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.

1.1. Особенности и основные закономерности контролируемой радикальной полимеризации

К настоящему времени известно три основных способа осуществления контролируемой радикальной полимеризации (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 [1]:

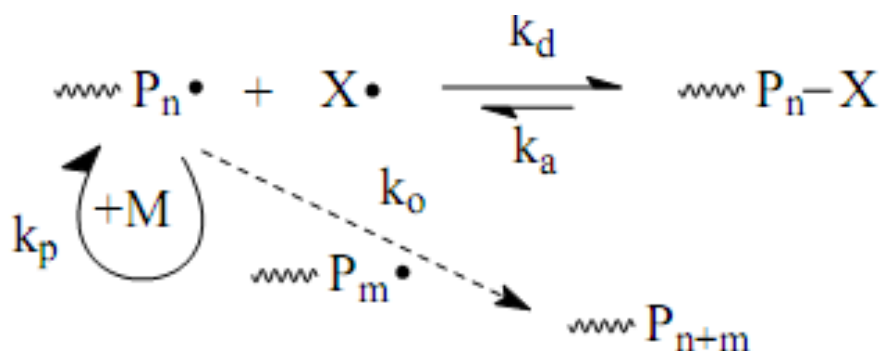


Схема 1

В результате такого взаимодействия на конце полимерной цепи оказывается лабильная концевая группа $[\text{P} \text{--} \text{X}]$, 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 образуемому в результате него полимеру [1,2]:

- 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 ММ);

- выделенные продукты полимеризации являются макроинициаторами, а введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту ММ 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^* 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 [3].

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 для проведения соответствии с методологией КРП, может быть использован как макро инициатор

постполимеризации 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.

1.2. Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации

В зависимости от механизма перевода цепи из активного состояния в спящее процессы КРП подразделяют на три типа [4]:

- 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 инициирующими 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 ($R\bullet$), инициирующий полимеризацию мономера и стабильный ($X\bullet$), участвующий преимущественно в обратимом обрыве цепи:

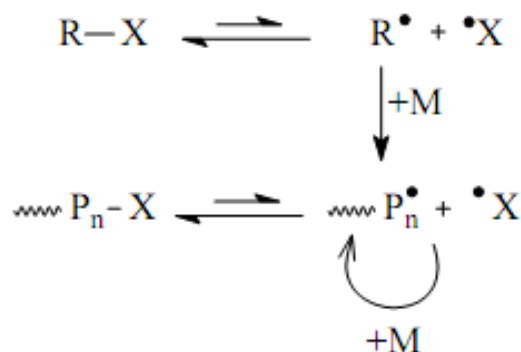


Схема 2

Круг соединений, используемых в качестве инициаторов, достаточно широк. Ими могут быть органические дитиокарбаматы, трифенилметильные и дифенилметильные производные, дисульфиды, ксантогендисульфиды, фталимиды и т.д [5].

Основным недостатком инициаторов, является то, что радикалы $X^\bullet$ тоже могут инициировать полимеризацию.

В последствии было установлено [6], 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:

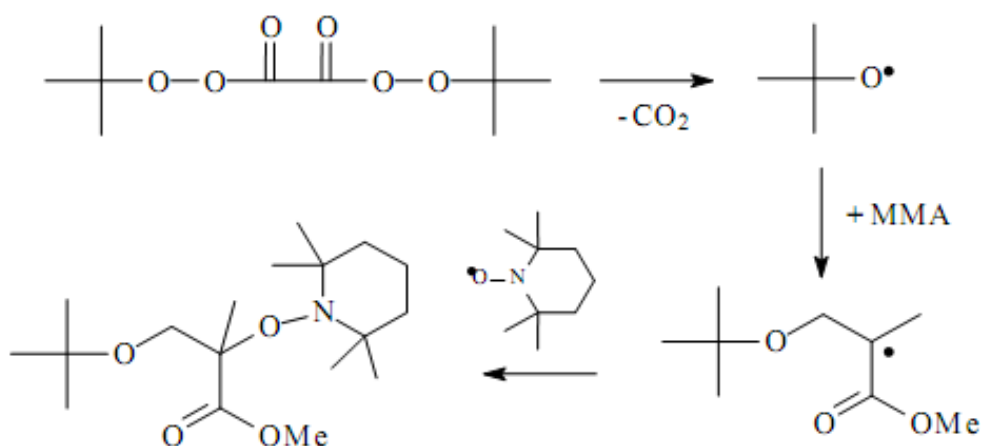


Схема 3

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 [7]. В данном случае основной реакцией, обуславливающей псевдоживую полимеризацию, выступает многократная передача цепи, проходящая по ниже приведенной схеме реакции:

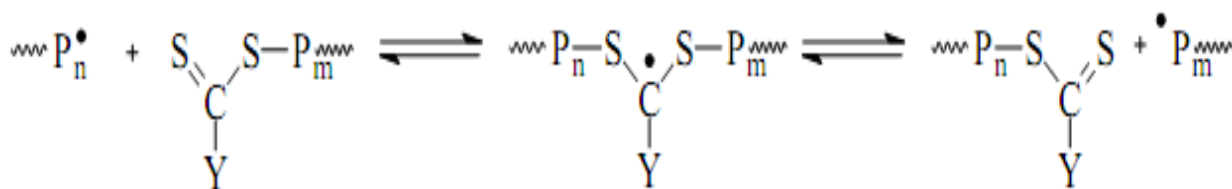


Схема 4

Концепция контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (ATRP) появилась благодаря независимым исследованиям Sawamoto и Matyjaszewski [8,9]. 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:

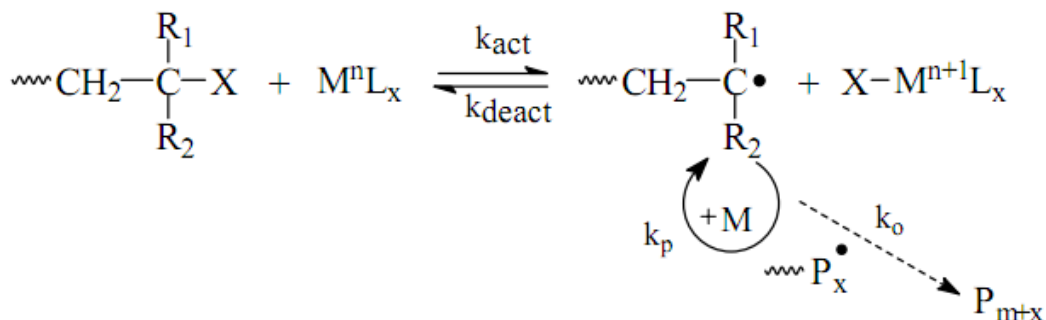


Схема 5

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.

ГЛАВА II. 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 [10]. 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 $\text{Me}^n - \text{Y}_m - \text{L}_x$, (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 $\text{R}^\bullet$, способных инициировать полимеризацию:

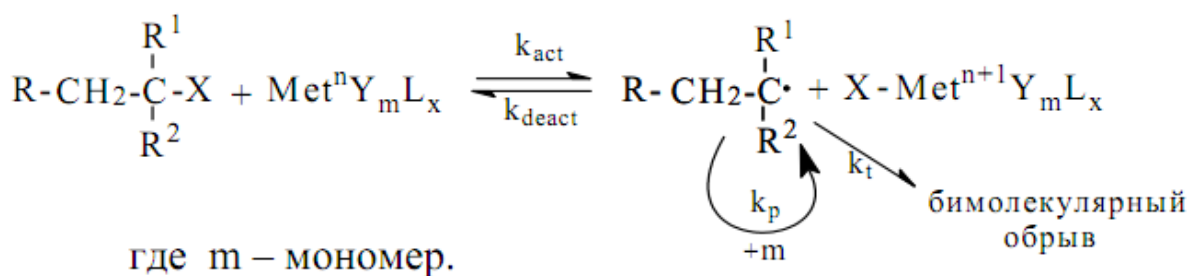


Схема 6

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 ($K_{\text{ATRP}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$), 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 MMA по механизму ATRP в присутствии $\text{Cu(I)}/\text{трис(2-диметиламиноэтил)амин}$ протекает очень медленно. Напротив, полимеризация БА и стирола в присутствии того же катализатора проходит с оптимальной скоростью, причем в результате получаются 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 йодалкилов 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.

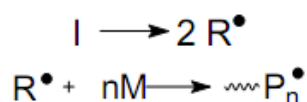
Несомненно, центральным компонентом ATRP-системы является

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.

2.1. 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; $\sim P_n^{\bullet}$ - растущий макрорадикал

Схема 7

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

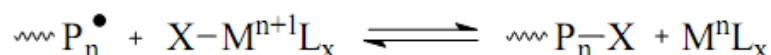


Схема 8

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 инициирования* (Simultaneous Reverse and Normal Initiation-SR&NI), которая основана на использовании иницилирующей системы, состоящей из классического радикального инициатора (Ini_2), например, динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), и инициатора для процесса ATRP, содержащего лабильную связь углерод-галоген:

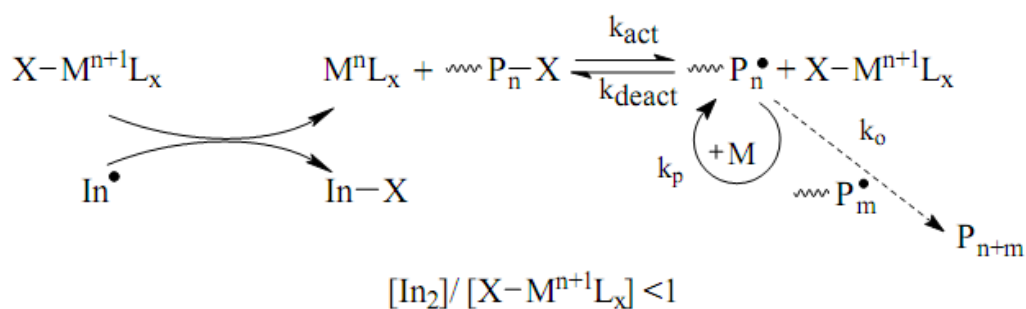


Схема 9

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 инициирования 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» (AGET):

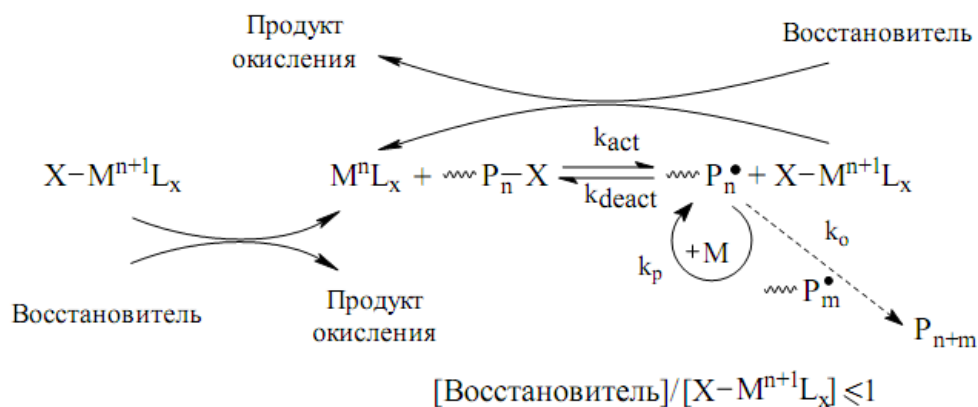


Схема 10

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 и низшей степени окисления способны катализировать ATRP, инициированную 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» (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:

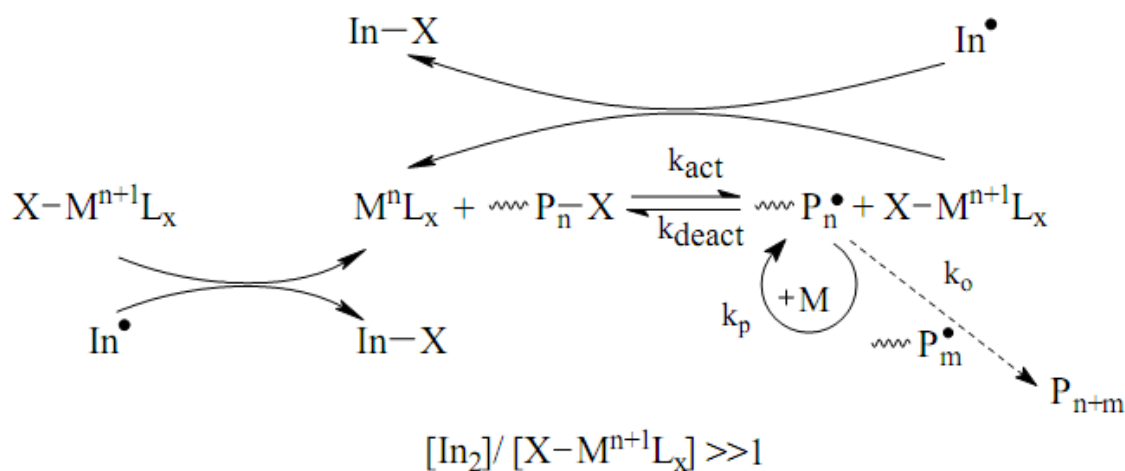


Схема 11

Особый случай ICAR наблюдается при полимеризации стирола. В

случае указанного мономера термическое инициирование «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:

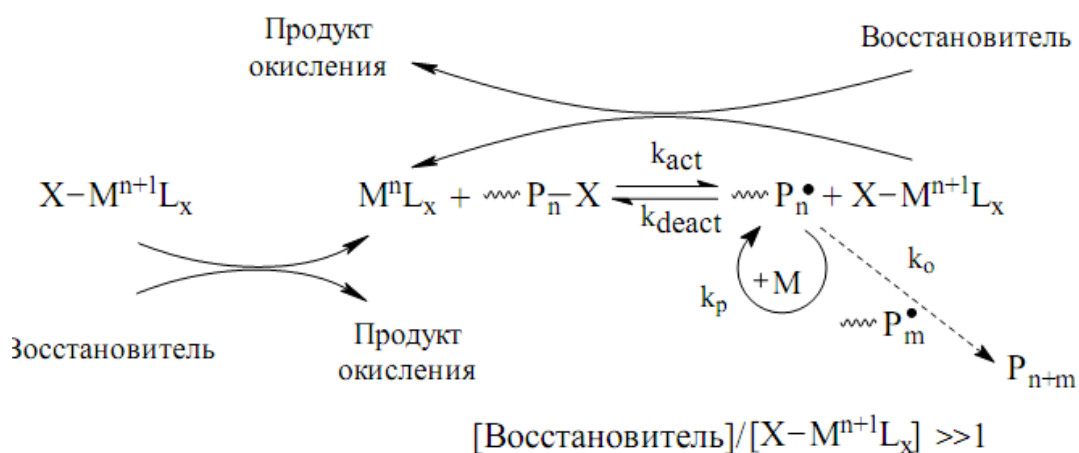


Схема 12

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.

2.2. Наиболее эффективные катализаторы ATRP

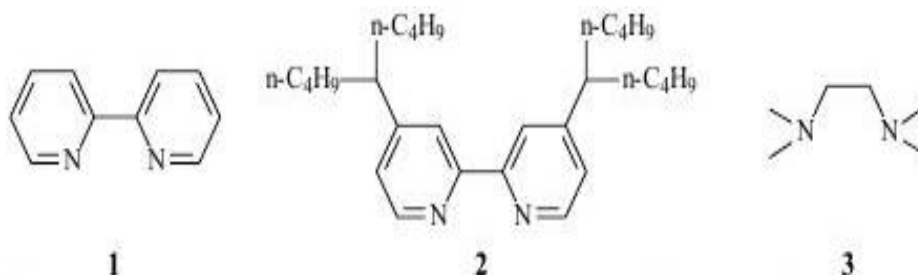
К настоящему времени в качестве катализаторов процессов ATRP предложено использовать разнообразные комплексы переходных металлов, на основе меди, молибдена, рутения, рения, железа и др.

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 ММ А, а также АН, предложил использовать К. Matyjaszewski с сотрудниками [11]. 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 100000, 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 галоген и да 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 [12,13]. Соединения, содержащие фосфор или серу, напротив, менее эффективны. Как правило, в качестве комплексообразователей по отношению к атому меди выступают бидентатные или тетрадентатные 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

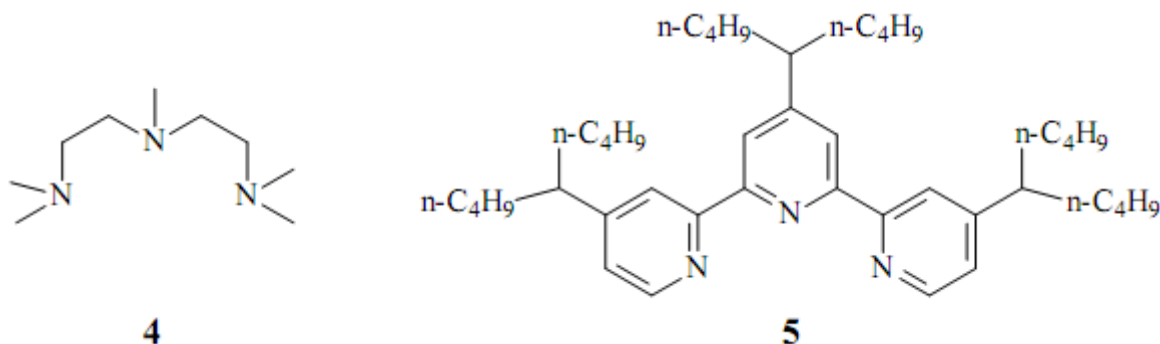
растворимость в неполярных средах и, как следствие, гетерогенность. Устранить указанный недостаток позволило использование в качестве лигандов замещенных производных бипиридила типа 2.



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

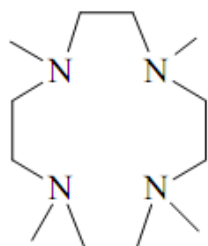
Применение в качестве лигандов алифатических диаминов, например известного N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА, соединение 3), позволяет проводить контролируемую радикальную полимеризацию акриловых и метакриловых мономеров, однако полидисперсность полученных образцов несколько выше, чем для производных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

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

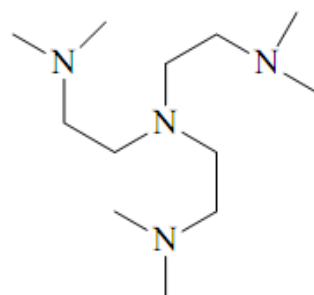


Как отмечалось выше, комплексы меди с тетрадентаидными лигандами также успешно применяются для проведения контролируемой радикальной полимеризации. Среди них следует выделить линейные алифатические амины типа 6, а также разветвленные структуры типа 7. Последний из рассматриваемых лигандов отличается 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.



6



7

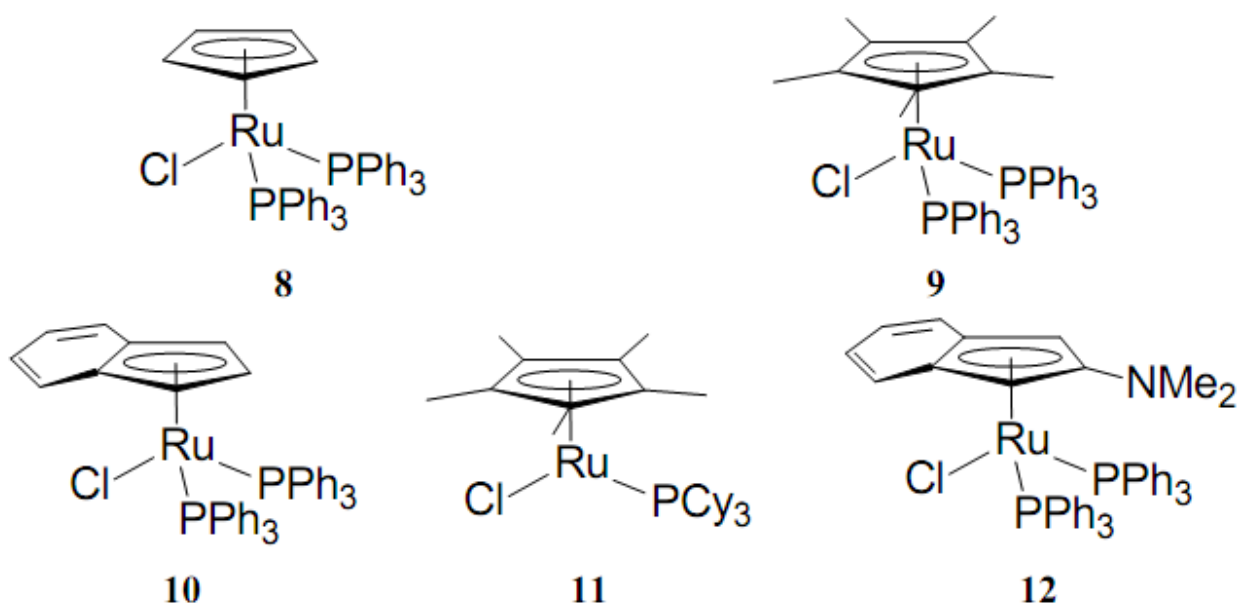
Наряду с соединениями меди большое количество работ посвящено изучению контролируемой полимеризации (ATRP) в присутствии солей железа. Классическим примером является полимеризация ММА с участием комплексов $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{Br}$ в присутствии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

Полимеризация ММА 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 ($M_w/M_n \sim 1.3$). 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 стереорегулярность 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 цикlopентадиенильный (Cp), пентаметилциклопентадиенильный (Cp*) и инденильный (Ind) лиганды:

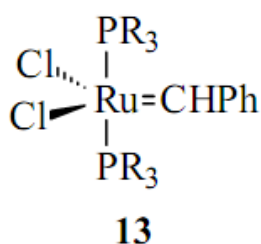


Установлено, что из представленных выше комплексов в полимеризационных процессах особенно активным содержащее в координационной сфере атома металла инденильный лиганд. Полимеризация **ММА** в его присутствии протекает достаточно активно даже без введения добавок алколюатов алюминия, приводя к узкодисперсным образцам. Показано, что указанная система превосходит по своей активности трифенилфосфиновые комплексы рутения и при полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата.

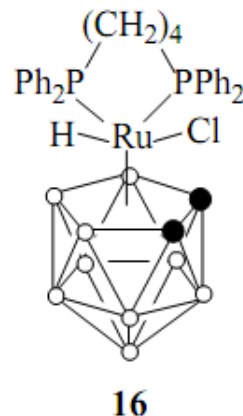
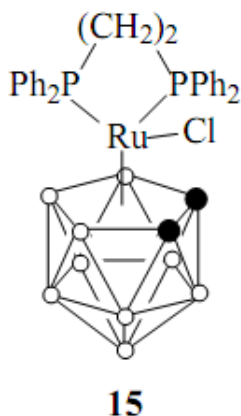
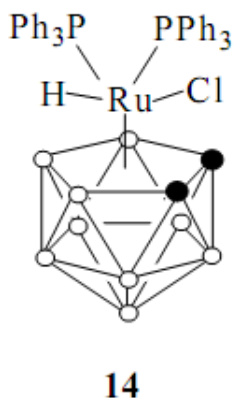
Сравнение результатов полимеризации ММА, стирола и метилакрилата (МА), проведенной в присутствии изоэлектронных комплексов 9 и 10 показало, что инденильные производные рутения обеспечивают более

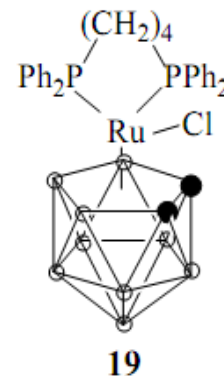
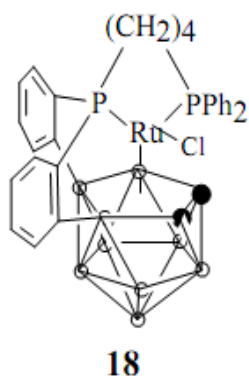
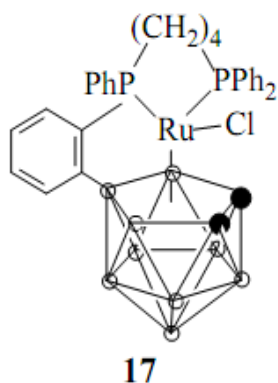
высокую скорость полимеризации, а пентаметилциклопентадиенильные - лучший контроль молекулярно-массового распределения (ММР), особенно в случае стирола и МА.

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



Особую группу катализаторов ATRP составляют соединения рутения, содержащие в своей структуре карборановые лиганды (соединения 14-19). Достоинствами нидо-карборанового лиганда $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ 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.





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 III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ РЕКОМБИНАЦИИ-ДИССОЦИИ

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 [14,15].

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., и соавторы 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 130⁰С. Были получены потрясающие значения полидисперсности ($M_w/M_n = 1,2$), 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) [16-18].

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



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 азо-изомасляной кислоты (ДАК), используются как *бимолекулярная иницирующая система*. Другой подход основан на использовании *мономолекулярных*

инициирующих систем (инифертеров), представляющих собой готовые алкоксиамины [19].

В первом из рассматриваемых случаев полимеризация осуществляется по схеме:

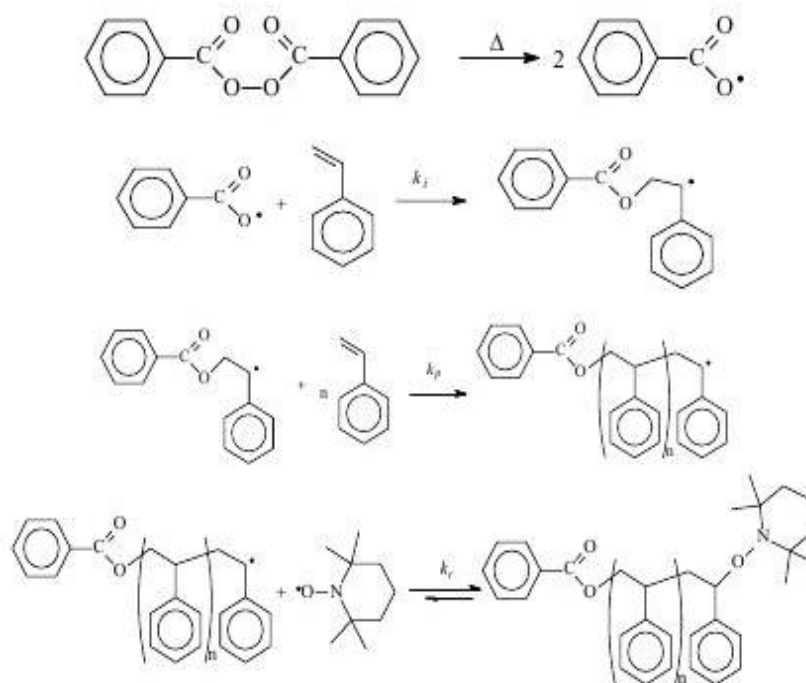


Схема 14

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 (110-145⁰С) и низкая скорость протекания процесса. Кроме того, круг мономеров, гомополимеризацию которых удастся 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 гидроксиламина и мертвого полимера с винильной группой на конце цепи:

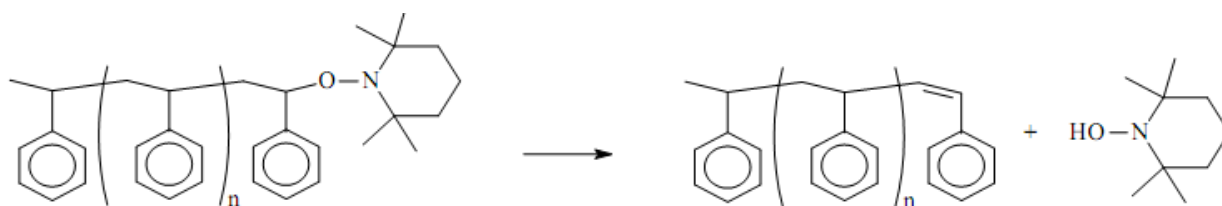


Схема 15

Образующийся гидроксиламин может участвовать вместе с растущими макрорадикалами в передаче водорода с регенерацией нитроксила и образованием второй «мертвой» цепи:

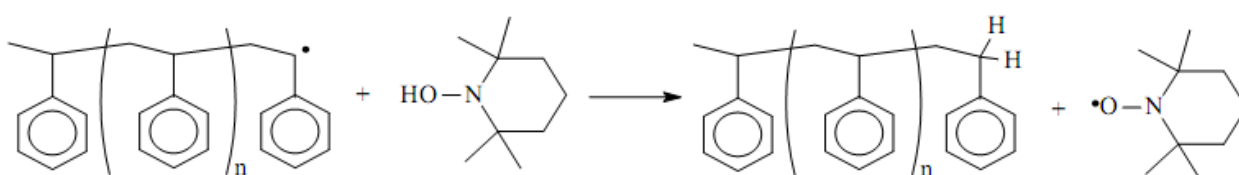


Схема 16

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 -40% живых цепей дезактивировано вследствие легкости протекания реакций обрыва и переноса водорода.

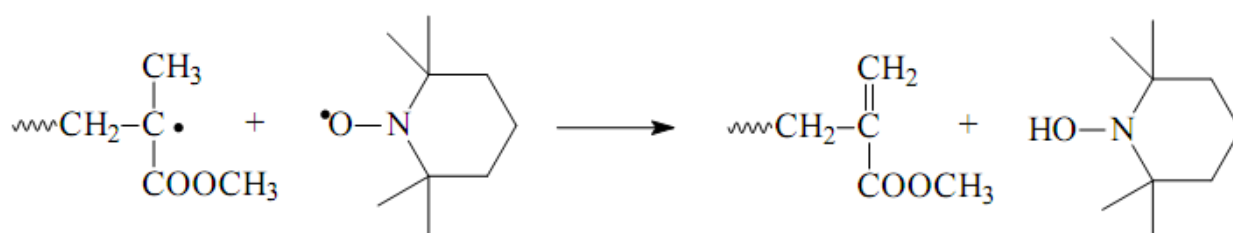
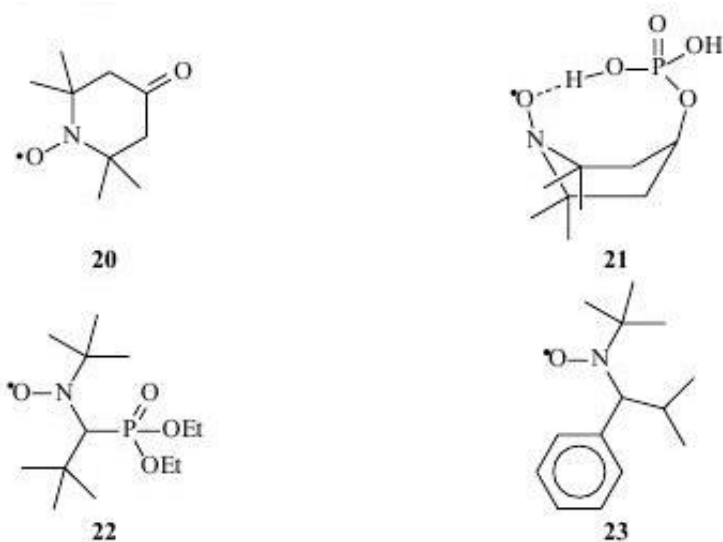


Схема 17

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-

пинеридииоксила 20 и производных ТЕМПО, замещенные в положении 4 па фосфатную группу 21. Для осуществления контролируемой радикальной полимеризации широкого ряда мономеров также предложено использовать радикалы типа 22 и 23.



Несмотря на некоторые недостатки этот вид контролируемой радикальной полимеризации активно развивается.

ГЛАВА IV. РЕГУЛИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ ПО ТЕОРИИ «ИОННЫХ ПАР»

Известно, что физико-химические свойства и характеристики макромолекул полиэлектролитов в растворах весьма чувствительны к изменению природы и состава растворителя. По сравнению с обычными полимерами в случае полиэлектролитов появляется целая гамма дополнительных факторов (диссоциация, специфическое и неспецифическое связывание ионов, электростатические и гидрофобные взаимодействия и т.п), которые могут резко влиять на состояние полиэлектролита в растворе. Поскольку макрорадикалы, образующиеся в ходе полимеризации мономеров с ионогенными функциональными группами, отличаются от неактивных "мертвых" макромолекул не только наличием свободных валентностей на концах, но и зарядом их состояние в растворе в такой же мере должно быть

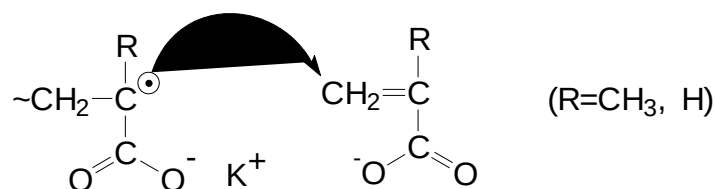
подвержено влиянию этих факторов. Концевое звено, несущее свободную валентность, является частью растущего клубка и, несомненно, подвержено влиянию своего микроокружения. Отсюда естественно ожидать непосредственной связи между физико-химическим состоянием макрорадикала и его эффективной реакционной способностью. Наиболее детально изучена кинетика радикальной полимеризации акриловой и метакриловой кислот, а также их солей в водных растворах в широком интервале значений рН, заданных добавлением различных по природе нейтрализующих агентов.

При полимеризации акриловой кислоты (АК) в водных растворах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты обнаруживается специфическая зависимость начальной скорости полимеризации [20]. С увеличением значения рН от 7 до 11, скорость полимеризации резко возрастает, что связано, по-видимому, с ускорением реакциями присоединения акрилат-анионов к растущим радикалам ионизированной полиакриловой кислоты (ПАК). С увеличением рН возрастает также вероятность нахождения ионов Na^+ вблизи карбоксилат-анион радикалов. Аналогичная картина наблюдается и в случае полимеризации метакрилат-анионов [21]. Однако, при полимеризации метакрилат-аниона этот эффект существенно меньше, что может свидетельствовать о большем сродстве к ионом Na^+ ионизированных радикалов роста ПАК.

Если создавать рН с помощью органического амина (триэтиламина) получается обратная картина. При полимеризации акрилат-аниона возрастание скорости полимеризации в щелочной области рН заметно меньше, чем при полимеризации метакрилат-аниона. Это происходит, вероятно, вследствие малой гидрофобности полиакриловой кислоты, необходимой для стабилизации ионных пар, образованных с участием триэтиламмония.

Таким образом, кинетические зависимости при полимеризации родственных ионогенных мономеров неоднозначно определяются такими

усредненными характеристиками полимеризационной системы, как pH или ионная сила и кардинальным образом зависят от конкретной химической природы взаимодействующих частиц. В работах [22-25] показано, что скорость полимеризации метакриловой (МАК), а также акриловой (АК) кислоты в водном растворе резко падает с ростом pH в кислой области. Причина этого явления оставалась неизвестной. В работе [26] показано, что падение константы скорости роста цепи происходит в результате ионизации мономера ($pK_0=4,32$). Об этом свидетельствует сопоставление изменения общей скорости полимеризации МАК и отношения элементарных констант скоростей роста и передачи цепи k_p/k_{tr} в области $pH=2-6$. Значения k_0/k_{tr} были найдены в результате изучения действия радикального передатчика цепи-меркаптоэтанола. В интервале $pH=2-6$ наблюдается симбатное изменение общей скорости полимеризации и отношения констант k_p/k_{tr} . Учитывая, то что в указанном интервале pH при полимеризации МАК скорость инициирования постоянна, можно объяснить падение общей скорости полимеризации с ростом pH только уменьшением константы скорости элементарной реакции роста цепи. Для объяснение возрастания скорости полимеризации метакрилат и акрилат-анионов в щелочной области с ростом pH или при добавлении низкомолекулярного электролита на основании косвенных данных было высказано предположение о кинетической роли ионных пар на ионизованных макрорадикалах по следующей схеме:



образование которых при высокой ионной силе растворе увеличивает скорость элементарной реакции роста цепи [23, 25]. Это предположение подтверждается прямым измерением элементарных констант при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах методом вращающегося сектора. Так при полимеризации МАК увеличение pH с 8 до 13,6 приводит к возрастанию k_p с 670 до 1950 л/мол·сек.

В работе [27] установлено, что в случае полимеризации акрилат-анионов в щелочной среде при значениях pH , соответствующих максимальной скорости полимеризации (наибольшему значению k_p), т.е. в условиях, когда кинетический эффект образования ионных пар растущий радикал-противоион направляется наиболее отчетливо, удастся получить кристаллизующуюся стереорегулярную синдиотактическую полиакриловую кислоту (ПАК).

В работе [28] изучена кинетика полимеризации МАК и метакрилат-аниона в водных растворах в присутствии различных нейтрализующих агентов. Показано, что в области кислых pH скорость полимеризации с ростом pH падает, причем природа нейтрализующего агента существенно влияет на скорость полимеризации. Для системы содержащей этилендиамин (ЭДА) ($pK_{a1}=6,98$, $pK_{a2}=9,98$), наблюдается максимум скорости при $pH=6,5-6,8$. В случае, когда pH среды задано добавлением аммиака, максимум наблюдается при $pH=8$. В щелочной области pH , возрастание скорости полимеризации с ростом pH более резкое в присутствии ЭДА и ИБА ($pK_a=10,13$), чем в присутствии $NaOH$. Реакция ингибируется ингибиторами радикальной полимеризации и не происходит в отсутствие радикального инициатора. Порядок реакции по мономеру определяли в кислой и щелочной областях. При $pH=12,0$ порядок реакции по мономеру в исследуемой области концентраций близок к 1, при $pH=2,1$ с возрастанием концентрации мономера он уменьшается от 1 до 0, порядок реакции по инициатору при различных pH , в присутствии различных нейтрализующих агентов во всех случаях близок к 0,5. Значительное возрастание скорости полимеризации и молекулярных весов полимеров с ростом pH в щелочной области можно было бы связать с уменьшением константы скорости квадратичного обрыва цепей вследствие электростатического отталкивания заряженных макрорадикалов, как это предположили Блауэр и др. Однако, приняв это, трудно объяснить наблюдаемые различия в скорости полимеризации в присутствии различных нейтрализующих агентов. Кроме того, добавление в

полимеризационную систему NaCl или LiCl приводит к заметному увеличению скорости полимеризации, хотя увеличение ионной силы способствует столкновениям одноименно заряженных частиц, т. е. должно вести к увеличению константы скорости обрыва. При $\text{pH} \approx 5,0$, т.е. в условиях, когда макромолекулы не ионизованы, скорость полимеризации не изменяется. Описанные выше кинетические особенности полимеризации МАК в водных растворах в области высоких значений pH, являются результатом участия в актах роста цепи ионных пар $-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}^- \text{B}^+$ на концах растущих макрорадикалов, вероятность образования которых зависит от природы противоиона и его концентрации. Образование таких ионных пар помогает метакрилат аниону преодолеть электростатическое отталкивание при сближении с одноименно заряженным радикалом, что приводит к возрастанию вероятности продолжения цепи. С увеличением концентрации NaCl скорость реакции возрастает и при достаточно высокой концентрации ионов Na^+ в реакционной системе достигает предельного значения. Наибольшее увеличение скорости наблюдается при введении в полимеризационную систему ионов K^+ , $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ и Na^+ . В противоположность этому ионы Mg^{2+} , Ba^{2+} и $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ не оказывают заметного влияния. Зависимость эффекта от химической природы противоионов (а не только от их заряда) подтверждает справедливость представлений о роли ионных пар в реакции роста цепи. Другой тип влияния нейтрализующего агента реализуется при радикальной полимеризации МАК в водных растворах при $\text{pH}=2-6$, заданных пиридином ($\text{pK}_a=5,19$), при $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ и иницировании ДАК. Полимеризация сопровождается слабым помутнением реакционной системы ($\text{pH}=3-4$) и выпадением полимера ($\text{pH}=4-6$). В отсутствие радикального инициатора полимеризация не происходит. Начальные скорости полимеризации, рассчитанные по экспериментальным данным, проходя через острый максимум, чем в случае NaOH. Одновременно, она примерно на порядок выше. Симбатно с падением скорости полимеризации происходит и падение молекулярных весов. Резкое

возрастание скорости полимеризации при $\text{pH}=3-4$ в присутствии небольших количеств пиридина (по сравнению с МАК, которая в этих условиях практически не ионизована) можно было бы связать с уменьшением константы скорости гибели макрорадикалов из-за уменьшения их подвижности в реакционной системе, что обыкновенно сопровождается повышением порядка реакции по инициатору при $\text{pH}=3,8$ оказался близким к 0,5. Другой причиной является уменьшение растворимости МАК в воде в присутствии пиридина, что может приводить к микрогетерофазности системы. Однако к появлению микроскопических капелек МАК в водных средах приводит к увеличению ее концентрации, а также добавление других кислот, например, серной. При этом порядок реакции по мономеру, как было показано выше, приближается к 0. Тем не менее наблюдаемая в этих случаях скорость полимеризации существенно ниже максимальной скорости полимеризации в присутствии пиридина. Известно [28], что в водных растворах карбоновых кислот всегда присутствуют в определенном количестве их линейные димеры, причем константы ионизации последних выше констант ионизации соответствующих мономерных кислот. Основная роль в стабилизации таких димеров принадлежит неполярным (гидрофобным) взаимодействиям алькильных групп. Подобные димеры, очевидно, существуют и в водных растворах МАК, которая характеризуется ярко выраженными гидрофобными свойствами.

Возможно, что эффект возрастанию скорости полимеризации в интервале $\text{pH}=3-4$ обусловлен образованием донор-акцепторного комплекса между ионизованным димером МАК, который играет роль донора электронов, и ионом пиридиния. В заключение следует подчеркнуть, что активация исследованного процесса присутствием пиридина происходит в узкой области pH , как раз в той, где ионизованы пиридин и димер МАК. Гидрофобные взаимодействия реагирующих частиц, по-видимому, обязательное условие активации. В целях получения дополнительной информации о влиянии активаторов на элементарный акт роста цепи было

изучено строение образующихся полимеров методом ЯМР высокого разрешения. Для снятия спектров ЯМР диализованные продукты полимеризации подвергали метилированию diazometаном. Анализируя полученные результаты, можно отметить, что доля синдиотактических конфигураций увеличивается с ростом pH, заданного добавлением NaOH и добавлением любого другого из изученных нейтрализующих агентов. Однако характер возрастания различен и свидетельствует о специфическом влиянии нейтрализующих агентов на строение образующейся цепи.

Наибольшее содержание синдиотактических триад и диад в цепях ПМАК для всех нейтрализующих агентов наблюдается в области pH=8-10.

Содержание синдиотактических триад и диад в цепях ПМАК в этом случае использования пиридина примерно на 10 % выше, чем при тех же pH в случае других нейтрализующихся агентов. Следовательно, и здесь можно говорить об определенном стерическом влиянии ионов пиридиния в акте роста цепи.

По известным уравнениям были также рассчитаны соотношения констант скоростей изо- и синдиотактического присоединения. Для всех нейтрализующих агентов с увеличением pH наблюдается четкая тенденция к уменьшению величины $k_p/k_0^{0,5}$.

В работе [29] отмечено, что увеличение скорости полимеризации в области высоких значений pH является результатом образования ионных пар $-C'(CH_3)-COO^-Na^+$ на концах растущих радикалов приводящего к увеличению скорости реакции роста цепи. Образование таких ионных пар помогает метакрилат-аниону преодолеть электростатическое отталкивание при сближении с одноименно заряженным радикалом.

Добавление в реакционную смесь NaCl при концентрации мономера 0,23 моль/л и pH=10,5 приводит к возрастанию скорости полимеризации, которая при определенной концентрации ионов Na^+ достигает предельного значения. Такое же действие оказывает добавление LiCl. Добавление соли $N(CH_3)_4Cl$ в аналогичных условиях не приводит к увеличению скорости

полимеризации. Характерно, что при $pH=5$, т.е. в условиях, когда макромолекулы не ионизованы, добавление $NaCl$ или $LiCl$ не влияет на скорость реакции. На основании высказанных соображений естественно предположить, что в рассматриваемом полимеризационном процессе существенную роль, при данном pH , может играть природа нейтрализующего агента, так как вероятность образования ионных пар на концах заряженных радикалов должно зависеть от природы противоиона. Была изучена кинетика полимеризации МАК в присутствии различных нейтрализующих агентов (этилендиамин, $pK_{a1}=6,98$, $pK_{a2}=9,98$; аммиак, $pK_a=9,2$; изобутиламин, $pK_a=10,4$; пиридин, $pK_a=5,2$) в широком интервале pH . Исследовалось также влияние солей одновалентных и двухвалентных металлов. Таким образом, при полимеризации метакрилат-аниона в водных растворах природа противоионов существенно влияет на кинетику процесса и на зависимость скорости реакции от pH среды. Наблюдаемые различия, вероятно, связаны с различной способностью нейтрализующих агентов и противоионов взаимодействовать с растущими макрорадикалами. Полученные данные наглядно свидетельствуют о недостаточности таких характеристик, как pH или ионная сила среды при интерпретации механизма процесса и о необходимости рассматривать конкретные взаимодействия частиц среды и реагирующих молекул не молекулярном уровне.

В работе [30] излагаются результаты изучения методом ЯМР высокого разрешения (100 МГц) ЯМР структуры полимерных цепей, обнаруживающихся при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах ионных пар. Изучение микроструктуры цепей образующейся поликислоты свидетельствуют о том, что содержание сигнала триад возрастает в каждом случае симбатно с возрастанием скорости полимеризации. В условиях максимального кинетического эффекта при полимеризации метакрилат-аниона в присутствии катионов изобутиламмония содержание синдио-триад достигает 87 %. Во всех случаях экспериментально найденный триадный состав подчиняется статистике

Бернулли.

Таким образом, участие ионных пар в актах роста цепи при радикальной полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах приводит к значительным стереохимическим эффектам и в отдельных случаях образуются практически стереорегулярные полимеры.

Цель работы [31] было выяснение роли элементарных реакций при радикальной полимеризации акриловых кислот в водных растворах. При полимеризации ионогенных мономеров на кинетику полимеризации может заметно влиять конформационное состояние растущих цепей полиэлектролита. Однако в данном случае путем измерения макроскопической вязкости в системах, моделирующих реакционные смеси нормальных глубинах превращения было показано, что изменение pH (2,5-5,5) не приводит к ощутимому изменению гидродинамических размеров макрорадикалов, т.е. к изменению конформационного состояния растущих цепей. С ростом pH увеличивается содержание в реакционном растворе метакрилат-аниона. По существу, изменение pH приводит к изменению соотношения в исходном растворе двух различных мономеров: акриловой кислоты и метакрилат-аниона (МАО). Считая, в соответствии с величиной константы ионизации МАК, что при pH=2,5 метакриловая кислота полностью ионизирована, а при pH=6 в исходном растворе присутствуют исключительно МАО, рассчитали соответствующее изменение K_p с изменением pH от 2,5 до 6. При этом найдено $K_{p\text{ pH}=2.5}/K_{p\text{ pH}=6}=K_p/K_{p\text{ МАО}}=4,4$, в то время как, общая скорость полимеризации и K_p с изменением pH от 2,5 до 6 падает приблизительно в 40 раз. Попытка объяснить рассматриваемые кинетические эффекты исключительно с позиций «полимерных эффектов» оказалась в данном случае не удачной. Следует, однако, отметить, что при таком расчете не учитываются различия в факторах сопряжения в радикале и мономере, которые могут быть существенны, особенно для актов роста цепи, в которых участвуют макрорадикалы поли-МАК и МАО.

Наиболее вероятная причина значительного падения K_p для МАО по

сравнению с МАК может заключаться в том, что концентрация МАА в относительно гидрофобных незаряженных клубках макрорадикалов оказывается ниже их средней концентрации в растворе. Иными словами, проникновение объемной заряженной мономерной частицы, несущий гидратную оболочку-МАА к макрорадикалами в компактные плотные клубки, дополнительно стабилизированные гидрофобными связями, может быть затруднено по сравнению с неионизированной МАК.

На основе исследований изучения радикальной полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах Д.А. Топчиевым и В.А. Кабановым разработана теория «ионных пар» основы которого изложены в монографии [32].

В химическом факультете в кафедре химии полимеров также были исследованы влияние различных факторов на скорость полимеризации ионогенных мономеров.

М.А.Махкамовым и др. [33] изучена кинетика радикальной полимеризации акрилоилгликолевой кислоты (АГК) и получено следующее общее уравнение скорости полимеризации:

$$V_n = K_m [I]^{0,5} [M]^{1,5}$$

Установлена зависимость скорости радикальной полимеризации АГК от значения рН среды. Эта зависимость имеет экстремальный характер: скорость процесса возрастает при переходе от водного как к щелочным, так и кислотным растворам. Как известно, на характер взаимодействия иона с противоионом можно воздействовать меняя ионную силу раствора. Добавление низкомолекулярной соли к раствору АГК приводит к увеличению концентрации ионов в полимеризационной среде, а также к увеличению скорости радикальной полимеризации. При изменении рН от 2 до 8 скорость инициирования почти не меняется. Однако, скорость полимеризации и значение $K_p/K_0^{0,5}$ меняются симбатно. Изучена фотохимическая полимеризация АГК. Скорость инициирования в изученных системах практически не меняется, а значение константы роста цепи

изменяется в соответствии со скоростью полимеризации. Из полученных данных можно заключить, что возрастание скорости полимеризации при изменении природы среды является результатом электростатического взаимодействия ионизированных радикалов роста поли-АГК и включенных в систему посторонних ионов, приводящих к увеличению скорости роста цепи. Значит электростатические взаимодействия при радикальной полимеризации АГК оказывают весьма существенное влияние на скорость роста цепи с участием мономера и радикала, несмотря на удаленность ионогенной группы от двойной связи мономера.

Изучению кинетики радикальной полимеризации мономеров на основе природной оксикислоты - акрилоилгликолевой (АГК) и метакрилоилгликолевой кислот (МАГК) посвящена работа [34]. На основании полученных данных были выведены следующие общие уравнения скорости полимеризации:

$$\text{для АГК } V_n = K_m [I]^{0,5} [M]^{1,5}; \quad \text{для МАГК } V_n = K_m [I]^{0,5} [M]^{1,2}.$$

Скорость полимеризации мономеров в зависимости от рН-среды раствора имеет экстремальный характер, минимум которого наблюдается практически в нейтральных средах. При этом было установлено, что с увеличением ионной силы (μ) раствора (добавление KCl) скорость полимеризации мономеров также возрастает.

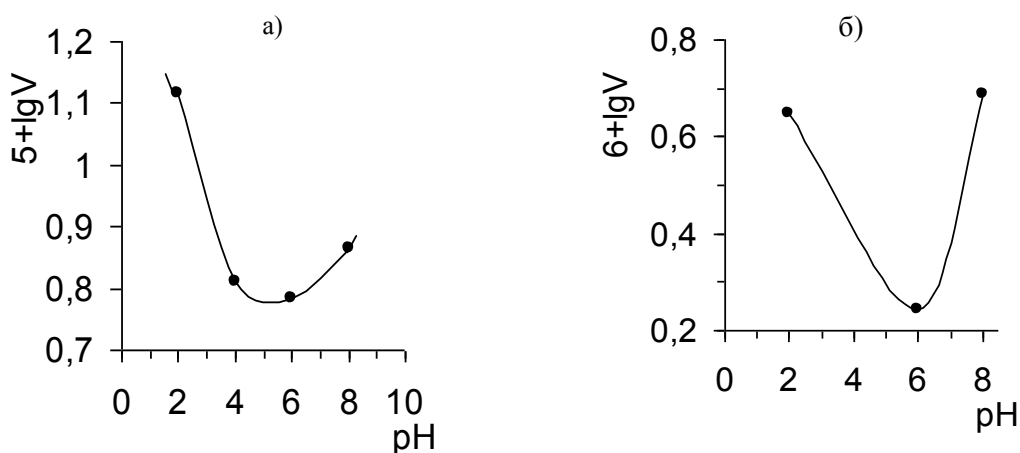


Рис.1. Зависимость скорости полимеризации АГК (а) и МАГК (б) от рН среды раствора. [АГК]=0,38 моль/л, [МАГК]=0,35 моль/л, [I]=1,52·10⁻³ моль/л, T=333 К.

Для выявления причин изменения скорости полимеризации АГК и МАГК в зависимости от рН и ионной силы раствора определяли значения величин $K_p / K_o^{0,5}$ при полимеризации этих мономеров в изученных средах. Полученные данные приведены в табл. 1.2

Таблица 1.2

Значения скорости инициирования и величины $K_p / K_o^{0,5}$ при полимеризации АГК и МАГК при различных значениях рН-среды раствора и в присутствии низкомолекулярной соли ($[АГК]=0,384$ моль/л, $[I]=2,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[МАГК]=0,690$ моль/л, $[I]=4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=60^\circ\text{C}$)

	Среда	$V \cdot 10^5$ моль/л·с	$V_{ин} \cdot 10^8$ моль/л·с	$K_p / K_o^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} ·с ^{0,5}
АГК	рН=2,5	17,20	3,1	4,10
	рН=6	7,50	3,0	1,82
	рН=8	10,30	3,0	2,50
	$\mu=0,1$ (рН=6)	9,40	3,1	2,24
МАГК	рН=2	4,40	3,6	0,36
	рН=6	1,90	3,4	0,16
	рН=8	4,63	3,5	0,39
	$\mu=0,1$ (рН=6)	4,13	3,6	0,34

Как видно из таблицы 1.2, изменение рН от 2 до 8 и добавление низкомолекулярной соли КСІ в реакционный раствор не приводит к существенному изменению скорости инициирования. Однако скорость полимеризации и значение $K_p / K_o^{0,5}$ меняются симбатно. Это указывает на то, что изменение скорости реакции полимеризации АГК и МАГК в различных средах происходит за счет увеличения отношения $K_p / K_o^{0,5}$. Для оценки вклада скоростей отдельных элементарных стадий в общий эффект при полимеризации мономеров были определены абсолютные значения K_p и K_o в изученных средах.

Абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва полимерных цепей при радикальной полимеризации АГК и МАГК были определены фотохимической полимеризацией мономеров. Полимеризацию проводили под действием УФ-облучения при длине волны $\lambda=365$ нм в присутствии ДАК в качестве фотосенсибилизатора и при температуре 308 К. Значения констант

K_p и K_o рассчитывали по значению среднего времени жизни радикалов (τ), который был измерен методом «вращающегося сектора» (таблица 1.3).

Таблица 1.3

Константы скоростей элементарных реакций полимеризации

($[M]=0,489$ моль/л, $[I]=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=308$ К, $\lambda=356$ нм, $P=T_{oc}/T_{зат}=1$)

Мон омер	Среда	$V \cdot 10^5$	$V_{ин} \cdot 10^8$	$K_p / K_o^{0,5}$,	τ , сек	$K_p / K_o \cdot 10^5$	$K_p \cdot 10^{-4}$	$K_o \cdot 10^{-8}$
		моль/л·с		л ^{0,5} /моль ^{0,5} ·с ^{0,5}			л/моль·с	
АГК	pH=2,5	6,78	1,84	1,46	0,83	16,60	1,29	0,78
	pH=6	2,87	1,88	0,61	0,78	6,54	0,59	0,89
	pH=8	4,90	1,84	1,05	0,84	12,02	0,93	0,77
	μ=0.1	4,82	1,10	1,92	0,73	11,30	0,98	0,87
МАГК	pH=2,5	1,11	1,61	0,13	0,88	1,51	1,21	0,80
	pH=6	0,58	1,58	0,07	0,83	0,74	0,69	0,93
	pH=8	1,18	1,60	0,14	0,87	1,59	1,31	0,83
	μ=0,1	1,04	1,60	0,13	0,87	1,40	1,16	0,83

Из таблицы 1.3 видно, что скорость инициирования и величина K_o в изучен-ных системах практически не меняются, а значение K_p полимерных цепей возрастает в кислых и щелочных средах и в присутствии нейтральной соли. Из полученных данных можно заключить, что изменение скорости полимеризации АГК и МАГК зависит от ионизованного состояния мономеров и растущих цепей, а также наличия низкомолекулярных ионов в системе. Подавление диссоциации ионогенных групп уменьшением значения pH-среды или добавлением ионов низкомолекулярного электролита в систему, приводит к нивелированию взаимного электростатического отталкивания и образованию ионных пар между растущими макрорадикалами и мономерными анионами, тем самым, облегчает их взаимодействие и ускоряет рост цепи.

Для подтверждения вышеизложенного механизма изменения реакционной способности мономеров была изучена сополимеризация АГК с N-винилпирролидоном (ВП) [35], реакционная способность которого не изменяется в области pH 7-10. Сополимеризацию мономеров проводили в водных раство-рах при значениях pH раствора 6 и 8, а также в присутствии KCl при pH=6. Полученные данные показали неизменность реакционной способности ВП во всех изученных средах ($r_{ВП}=0,14$), а реакционная

способность АГК возрастает при переходе от растворов с $\text{pH}=6$ ($r_{\text{АГК}}=0,59$;) к щелочным ($r_{\text{АГК}}=1,90$; $\text{pH}=8$) и в присутствии KCl ($r_{\text{АГК}}=0,87$; $\text{pH}=6$; $\mu=0,1$). Таким образом, полученные данные показывают, что механизм радикальной полимеризации АГК и МАГК в различных водных средах можно интерпретировать с точки зрения теории ионных пар В.А.Кабанова и Д.А.Топчиева.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что радикальная полимеризация карбонилсодержащих мономеров осложнена процессами ионизации мономера и растущего макрорадикала. Изменяя ионизирующую способность функциональных групп можно регулировать скорость полимеризации, а значит и макромолекулярные параметры образующегося полимера.

Подводя итоги этих исследований надо отметить, что в процессе радикальной (со)полимеризации этих мономеров важную роль играет ионогенное состояние мономеров и растущих макрорадикалов. Изменение pH - среды и ионной силы раствора, также переход от органического растворителя к воде приводит к изменению скорости их радикальной (со)полимеризации. Наблюдаемые изменения объяснены с точки зрения концепции ионных пар и изменением конформации растущих цепей [34-36].

ВЫВОДЫ

1. Собрана информация из отечественных и зарубежных литературных источников по регулированию радикальной полимеризации виниловых мономеров. Проведена классификация собранных данных.

2. В обзоре рассмотрены контролируемой радикальной полимеризации ионогенных и неионогенных виниловых мономеров. В обзоре особое значение уделено научно-исследовательским работам проводимых на кафедре химии полимеров по регулированию скорости реакции полимеризации ионогенных виниловых мономеров.

3. Данный обзор литературы будет полезен для ознакомления вопросами контролируемой радикальной полимеризации виниловых полимеров учащихся студентов по направлению 5140500 –Химия и магистратуры 5A140500 –Химия (высокомолекулярные соединения), а также для всех интересующихся вопросами химии высокомолекулярных соединений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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. 834p.
10. Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: 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.
20. Карапутадзе Т.М., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. Особенности полимеризации акрилат- и метакрилат ионов в водных растворах. Высокомолек. соед. 1971, Т. 13Б. № 1, с. 3-4.
21. Попов Б.Г., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. О влиянии среды при полимеризации метакрилат- аниона в водных растворах. Высокомолек. соед. 1969, Т.11Б, №8, с. 583.
22. Карапутадзе Т.М., Курилова И.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. О механизме влияния рН и ионной силы раствора. Высокомолек. соед. 1972, Т.14Б, №3, с. 326-327.
23. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. Изд-во Москва, 1975.
24. C.H. Burnelt, Melville H.W. Technique of Organic chemistry, V.8, part 11,

London-New-York, 1963.

25. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. О влиянии pH на константу скорости роста цепи при радикальной полимеризации метакриловой и акриловой кислот в водных растворах. Высокомолек. соед. 1971, Т. 13А, №8, с. 1324.

26. Попов Б.Г., Топчиев Д.А., Кабанов В.А., Радикальной полимеризации метакриловой и акриловой кислот в водных растворах. – Высокомол. соед. 1969, Т 11Б, с 687.

27. Каргин В.А., Кабанов В.А., Мирлина С.Я., Власов А.В. Получение стереорегулярного полимера при радикальной полимеризации акрилат-аниона в водных растворах. Высокомолек. соед. 1961, Т 3Б, с. 134.

28. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика полимеризации метакриловой кислоты и метакрилат-аниона в водных растворах в присутствии пиридина. Высокомолек. соед. 1971, Т 13 А, с. 1324.

29. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.. Изд-во, АН СССР, 1950.

30. Кабанов В.А., Топчиев Д.А., Карапутадзе Т.М., Влияние ионных пар на микроструктуру полимерных цепей при радикальной полимеризации акрилат- и метакрилат анионов в водных растворах., Докл. АН СССР, 1972, 206. С. 115.

31. Кабанов В.А., Курилова А.И., Топчиев Д.А. О влиянии pH на константу скорости роста при радикальной полимеризации метакриловой кислоты в водных растворах. Высокомолек. соед. 1973, Т 15, с. 712.

32. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров.-М.: Наука, 1975.-С. 15-103.

33. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Кинетика радикальной полимеризации акрилоилгликолевой кислоты. Вестник НУУз, 2003, 3, С.51-55.

34. Махкамов М.А. Диссертация //Синтез и свойства pH-чувствительных полимеров на основе гликолевой кислоты 2008.

35. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Сополимеризация

акрилоилгликолевой кислоты с N-винилпирролидоном в водных растворах//
Современные проблемы науки о полимерах: Тез. докл. Санкт-Петербургской
конф. молодых ученых. 1-3 февраля 2005. –Санкт-Петербург, 2005. -С.98.

36. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Радиальная
полимеризация метакрилоилгликолевой кислоты// Вестник НУУз. -Ташкент,
2005. -№4. -С.19-22.