

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

**ЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2018

## Оглавление

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДОЛОГИИ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	4
Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации .....	7
ГЛАВА 2. КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО МЕХАНИЗМУ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА .....	11
Подходы к установлению ATRP-равновесия.....	13
Наиболее эффективные катализаторы ATRP .....	18
ГЛАВА 3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ РЕКОМБИНАЦИИ-ДИССОЦИАЦИИ.....	25
Инифертеры как агенты контролируемой радикальной полимеризации .....	30
Спиновые ловушки в контролируемом синтезе полимеров .....	31
Металлоорганические соединения как акцепторы растущих радикалов.....	34
ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ .....	39
Вырожденная передача атома или группы атомов.....	41
Присоединение-фрагментация с участием поли(мет)акрилатов .....	41
Вырожденная передача цепи с участием тиоэфиров и их аналогов.....	42
Взаимосвязь строения и реакционной способности в процессах RAFT .....	43
Замедление и обрыв в процессах RAFT .....	44
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ .....	45
«Идеальная» контролируемая радикальная сополимеризация .....	47
«Затухающая» сополимеризация в режиме «живых» цепей .....	48
ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ.....	54
ЛИТЕРАТУРА .....	59

нии, 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:

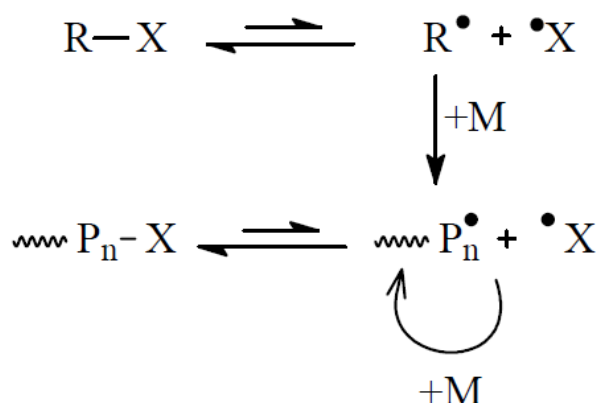
- процессы обратимой рекомбинации – диссоциации, протекающих с участием стабильных радикалов, в том числе металлцентрированных (Reversible Deactivation by Coupling, RDC или Stable Free Radical Polymerization, SFRP);

- процессы с вырожденной передачей цепи (Degenerate Transfer, DT или Reversible Addition Fragmentation chain Transfer, RAFT);

- процессы, сопровождающиеся переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

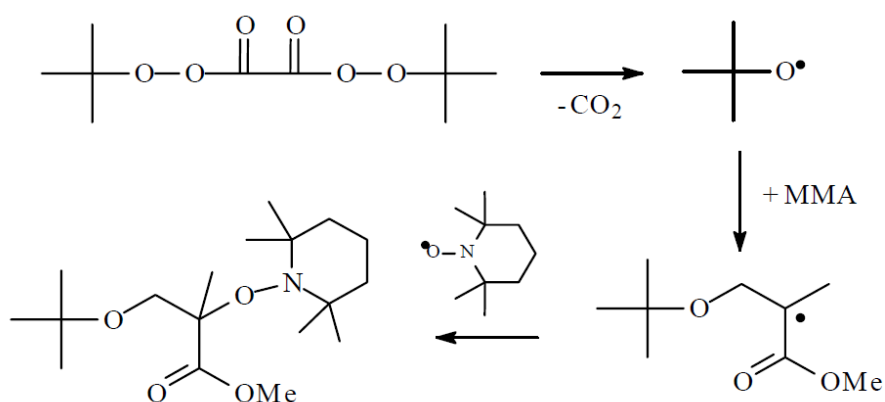
При распаде ряда несимметричных инициаторов наряду с инициирующими радикалами образуются частицы, способные участвовать в процессах обрыва, а иногда и в передаче цепи. Такие соединения получили название инифертеров (iniferter, от английских терминов initiator – transfer agent – terminator). Инифертеры при распаде образует два радикала - актив-

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



Круг соединений, используемых в качестве инициаторов, 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.

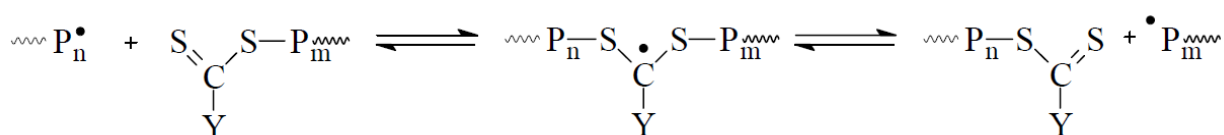
В последствии было установлено, что более эффективным способом регулирования РП является введение стабильных радикалов ( $X\bullet$ ) непосредственно в реакцию параллельно с инициатором. Наиболее активно используемым и подробно изученным классом этого типа соединений являются нитроксильные радикалы,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



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:

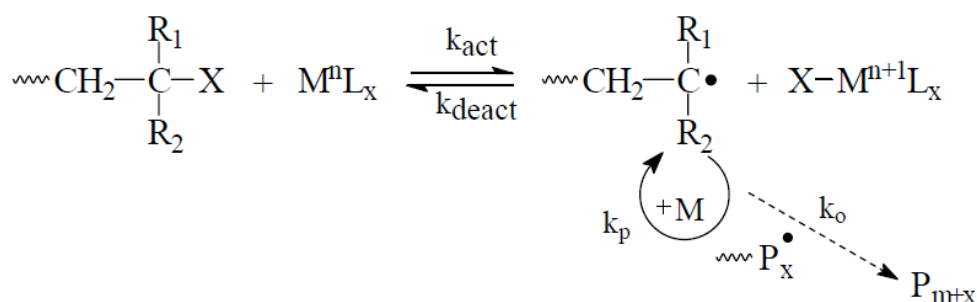


Концепция контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (ATRP) появилась благодаря независимым исследованиям

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:



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.