

УДК 541(15+515+64):542.958

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НИТРОКСИЛАМИ

© 2021 г. М. Ю. Заремский<sup>a,\*</sup>, В. В. Одинцова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

\*e-mail: zaremski@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 06.12.2020 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

В обзоре обобщены наши и литературные данные по кинетике и механизму контролируемой радикальной полимеризации метакрилатов с участием нитроксильных радикалов. Проанализированы причины, влияющие на возможность или невозможность реализации радикальной полимеризации метилметакрилата в режиме обратимого ингибирования. Основными факторами, обуславливающими специфику полимеризации метакрилатов в присутствии нитроксильных радикалов, являются взаимодействие нитроксидов с радикалами роста по механизму диспропорционирования, “гипер”-эффект Фишера, высокая скорость реинициирования и аномально низкая скорость обратимого обрыва.

DOI: 10.31857/S2308114721010064

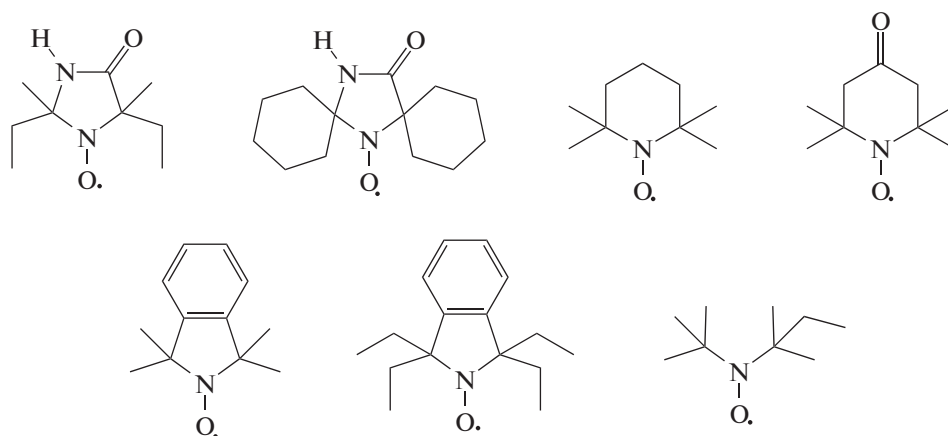
### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что не все виниловые мономеры способны участвовать в радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. К их числу относится MMA и его производные. Периодически появляются сведения о “первом” осуществлении контролируемой полимеризации MMA под действием нитроксидов, однако на практике область контроля обычно ограничивается 30–50% конверсии мономера [1–7]. Исследователи выдвигали различные гипотезы для объяснения данного явления. Вначале это связывали с отсутствием спонтанной полимеризации у MMA [8, 9]. В дальнейшем общепринятым является мнение, что причиной является реакция диспропорционирования радикалов роста MMA и его аналогов и нитроксидов [3, 10, 11]. Однако оказалось, что существует ряд нитроксидов, для которых реакция обрыва с радикалами MMA не происходит по механизму диспропорционирования. Тем не менее, проблема контролируемой полимеризации метакриловых мономеров в условиях обратимого ингибирования нитроксидами до сих пор не решена.

В настоящей работе мы попытались обобщить наши новые и литературные данные о кинетике и механизме полимеризации MMA под действием нитроксидов. Это позволило сформулировать отличительные особенности процесса и предложить другие возможные причины неспособности MMA к контролируемой полимеризации с участием нитроксидов. Ниже мы рассмотрим основные особенности кинетики и механизма полимеризации метакрилатов с участием нитроксидов.

### РЕАКЦИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ РАДИКАЛОВ РОСТА С НИТРОКСИЛАМИ

Первые результаты полимеризации MMA с участием нитроксильных радикалов были получены в конце 1980-х годов в нашей стране и затем в конце 1990-х в Австралии [12, 13]. Оказалось, что полимеризация MMA в массе при 90°C с участием ТЕМПО и других нитроксидов различной природы



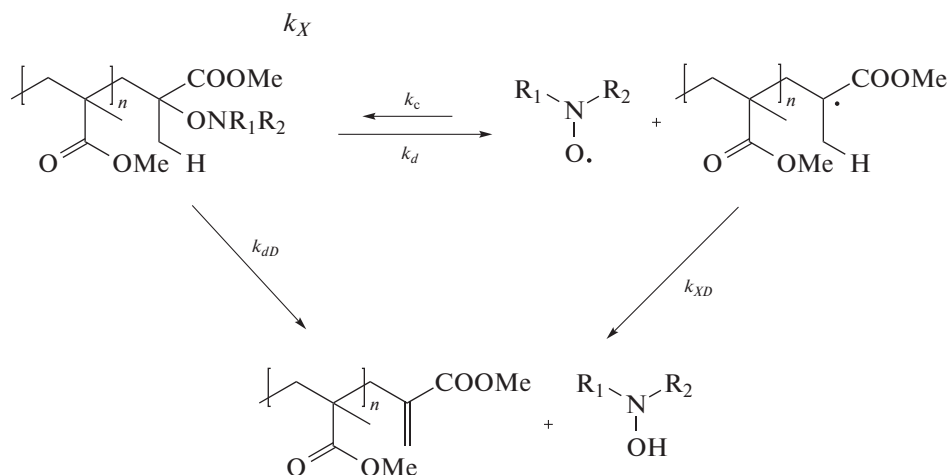
заканчивается в течение 1 ч и конверсия мономера не превышает 10–40%. Тем не менее среднечисловая молекулярная масса  $M_n$  ПММА близка к теоретическим значениям, свойственным для “живых” процессов. Таким образом, контролируемая полимеризация “затухала” во времени. При этом очищенные полимеры содержали двойную связь на конце цепи, что объясняли реакцией диспропорционирования нитроксидов с радикалами роста, приводящей также к образованию гидросиламина.

Для определения количества концевых двойных связей и гидросиламина применяли ЯМР-спектроскопию и масс-спектрометрию. Оказалось, что в полибутилметакрилате, полученном под действием ТЕМПО, содержание концевых

двойных связей близко к 100% [14]. Такое не может быть результатом обычной реакции диспропорционирования между двумя радикалами роста (где эта доля не может превышать 50% молекул), а только следствием переноса атома  $\beta$ -водорода от радикала роста к ТЕМПО.

Считается, что именно реакция диспропорционирования является основной причиной необратимого ингибирования полимеризации ММА. В связи с этим основные попытки осуществления контролируемого синтеза ПММА направлены на поиск новых нитроксидов, не склонных к диспропорционированию с метакрилатными радикалами роста.

Вместе с тем к одним и тем же продуктам могут привести две реакции [11]:



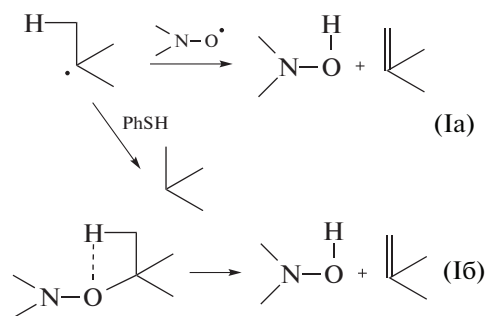
Кроме диспропорционирования возможна и внутримолекулярная перегруппировка на стадии распада концевой группы. Первая конкурирует с реакцией рекомбинации радикала роста и нитроксидом и характеризуется константой скорости второго порядка  $k_{XD}$ , а вторая – с реакцией реинициирования и описывается константой скорости первого порядка  $k_{dD}$ .

На практике эти два механизма почти неразличимы [15], и в обоих случаях для их описания используют понятие “доли” диспропорционирования  $f_D = k_{XD}/(k_{XD} + k_X)$  или  $f_D = k_{dD}/(k_d + k_{dD})$  соответственно. Считается, что внутримолекулярная реакция переноса атома Н в алкоксиаминах определяется энергией активации гомолитической диссоциации, но не природой нитроксидов.

и не геометрией переходного состояния [16]. Такая реакция весьма вероятна для алкоксиаминов с прочной связью C–ON ( $E_a > 125$  кДж/моль) и маловероятна для соединений со слабой связью ( $E_a < 115$  кДж/моль).

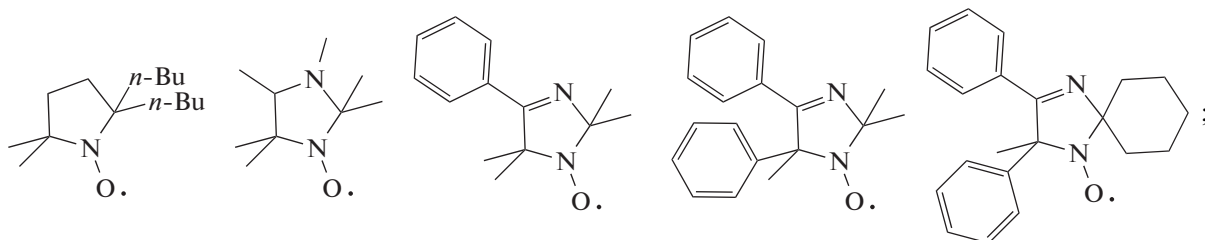
Чтобы определить механизм диспропорционирования в Томографическом центре Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск) предложили оригинальный подход. Алкоксиаминовые инициаторы – модельные для

концевой группы ПММА-нитроксил разлагали термически в присутствии и в отсутствие активного агента передачи цепи тиофенола [17]. Если реакция диспропорционирования – это внутримолекулярный процесс, то на ее скорость наличие тиофенола влиять не будет (16). Но если это реакция между радикалами роста и нитроксидом (1a), то скорость образования концевых двойных связей в ПММА в присутствии тиофенола резко снизится, так как последний станет конкурентом нитроксила.

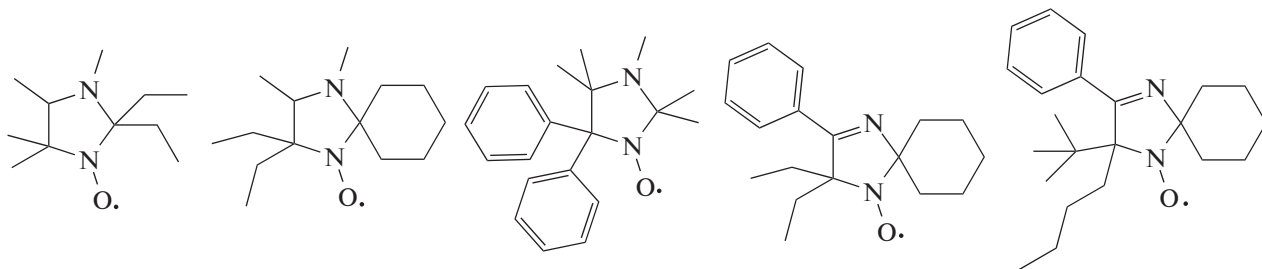


Оказалось, что алкоксиамин 4-нитрофенил-2-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)-2-метилпропионат диспропорционирует исключительно по бимолекулярному механизму с  $f_D = 3.5\%$ . Такой же механизм реакции предполагается и для реакции макрорадикала ПММА с ТЕМПО на основании данных для алкилизобутиратных низкомолекулярных радикалов [18].

Для алкоксиаминов на основе пятичленных циклических нитроксидов механизм диспропорционирования зависит от природы заместителей в 2 и 5-положениях нитроксила [18]. Ниже приведены структуры нитроксидов на основе имидазолина, имидазолидина и пирролидина, для которых характерны меж- и внутримолекулярное диспропорционирование



только межмолекулярное диспропорционирование



Внутримолекулярный механизм требует циклического переходного состояния с хорошим перекрытием азотной орбитали  $n_\sigma$  и разрыхляющей орбитали  $\sigma^*$  связи C–H. Это возможно в случае менее стерически затрудненных соединений – например, нитроксила с четырьмя метильными

группами в положении 2 и 5. Температурная зависимость этой реакции подчиняется уравнению Аррениуса для  $k_{dd}$  с предэкспоненциальным множителем  $A = 5.2 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ , и высокой энергией активации ( $E_a \sim 140$  кДж/моль). Напротив, для имидазолиновых нитроксидов с объемными 2 и

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученных при полимеризации ММА, инициированной ДАК под действием 4-гидрокси-ТЕМПО и ди-*трет*-бутилнитроксила (ДТБН) в массе ([4-гидрокси-ТЕМПО] = [ДТБН] = [ДАК] = 0.01 моль/л)

Нитроксил	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
4-гидрокси-ТЕМПО	120	3	8	10.1	1.6
		10	12	12.5	2.7
		160	17	11.8	2.7
4-гидрокси-ТЕМПО	90	35	5	8.3	2.1
		55	19	16.1	2.4
		120	49	20.7	3.7
ДТБН	90	40	2	1.0	2.3
		60	31	7.8	2.3
		80	60	21.3	2.4

Примечание. Указанная в таблицах конверсия определена гравиметрическим методом. Как правило, она немного выше, чем конверсия, определенная калориметрическим методом, что связано с приборными потерями при прогревании образца.

5-заместителями типична реакция межмолекулярного диспропорционирования.

Обычно доля диспропорционирования в полимеризации виниловых мономеров с нитроксилами мала, и этим побочным процессом пренебрегают. Так, например, при полимеризации стирола с участием ТЕМПО она составляет всего 0.4–0.6% [19, 20], а с участием нитроксила SG1 – вообще стремится к нулю. Однако она резко повышается при полимеризации метакрилатов.

Теоретический расчет [15] предсказывает полное ингибирование полимеризации, даже если доля диспропорционирования составляет всего несколько процентов. Предельно достижимая конверсия  $q_{max}$  связана с вероятностью диспропорционирования уравнением

$$q_{max} \approx 1 - \exp \left\{ -\frac{3}{2} k_p \left( \frac{[\text{RX}]_0}{3f_D k_d (k_X + k_{XD}) k_t} \right)^{1/3} \right\}, \quad (1)$$

где  $[\text{RX}]_0$  – начальная концентрация алкоксиаминового инициатора;  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $k_X$ ,  $k_t$ ,  $k_{XD}$  – константы скоростей реакций роста, реиницирования, обрыва на нитроксилах, квадратичного обрыва и диспропорционирования радикала роста и нитроксила соответственно.

Так, в типичных условиях полимеризации с участием нитроксилов с набором значений элементарных констант  $k_d = 4.5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ,  $k_t = 10^8 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $k_X = 2.2 \times 10^7 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $k_p = 5 \times 10^3 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$  при  $[\text{RX}]_0 = 0.1$  моль/л максимальная степень превращения мономера составляет 93, 81 и 59%, при  $f_D = 1, 2$  и 5% соответственно. Обойти этот запрет не удастся, даже если повысить константу роста или концентрацию инициатора. При увеличении значения константы роста в 4 раза ( $k_p = 2 \times 10^4 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) полимеризация до глубоких

конверсий становится возможной, только если вероятность диспропорционирования меньше 7%. Если при этом одновременно увеличить на порядок концентрацию инициатора, то и тогда вероятность диспропорционирования должна быть менее 22%.

Следовательно, для реализации “живого” роста цепей ПММА во всей области конверсий мономера, необходимы такие нитроксила и/или такие условия реакции, которые бы обеспечивали вероятность диспропорционирования менее 1%.

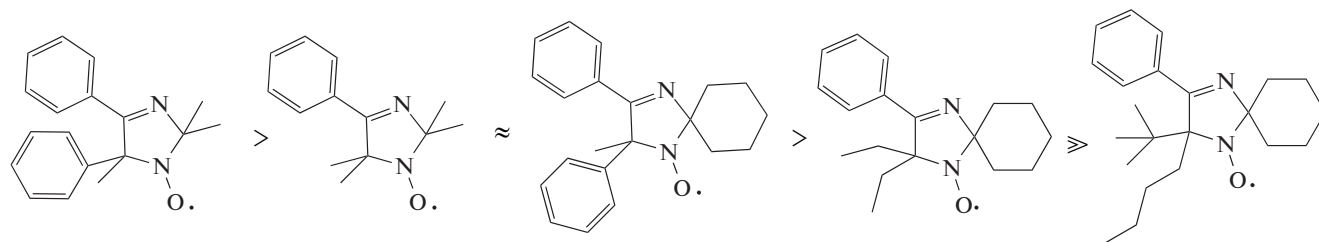
Из уравнения (1) не сложно получить [15] упрощенную формулу для решения обратной задачи – оценки доли диспропорционирования по времени прекращения полимеризации  $t_p \approx 2/f_D k_d$ . Именно так была оценена величина  $f_D = 20\%$  для полимеризации ММА в присутствии ТЕМПО при 120°C [15]. По другим косвенным данным она равна 10% [21]. Используя такой подход, мы оценили величину  $f_D$  как 11 и 9% при 90 и 80°C соответственно. Прямое измерение вероятности диспропорционирования по данным ЯМР дает оценку  $f_D < 2\%$  при 60°C [13]. Отсюда следует, что вероятность диспропорционирования существенно понижается с уменьшением температуры.

Это обстоятельство позволило нам повысить выход ПММА до 60% при 80°C. Более того, в таких условиях удается наблюдать рост ММ полимера при увеличении конверсии мономера (табл. 1). Те же особенности характерны и для полимеризации ММА с участием ди-*трет*-бутилнитроксила. Однако и в указанных условиях полимеризация затухает и не доходит до полного превращения мономера в полимер (рис. 1).

Очевидно, природа заместителей в 2- и 6-положении пиперидинового нитроксила должна влиять на вероятность диспропорционирования. Однако соответствующих экспериментальных

данных крайне мало. По нашим данным аналог ТЕМПО с 2,6-циклогексильными заместителями диспропорционирует еще быстрее, чем ТЕМПО: полное превращение нитроксила в гидроксил-амин (а соответственно и прекращение полимеризации) происходит при 80°C всего за 15 мин. Конверсия MMA при этом не превышает 4%.

Описаны результаты исследований влияния природы заместителей в имидазолиновых нитроксилах на диспропорционирование с низкомолекулярными радикалами, модельными для радикала роста MMA – *трет*-бутилизобутиратным и нитрофенилизобутиратным [2, 3, 17, 18, 22–24]. Вероятность диспропорционирования понижается от 23 до 0.3% в ряду

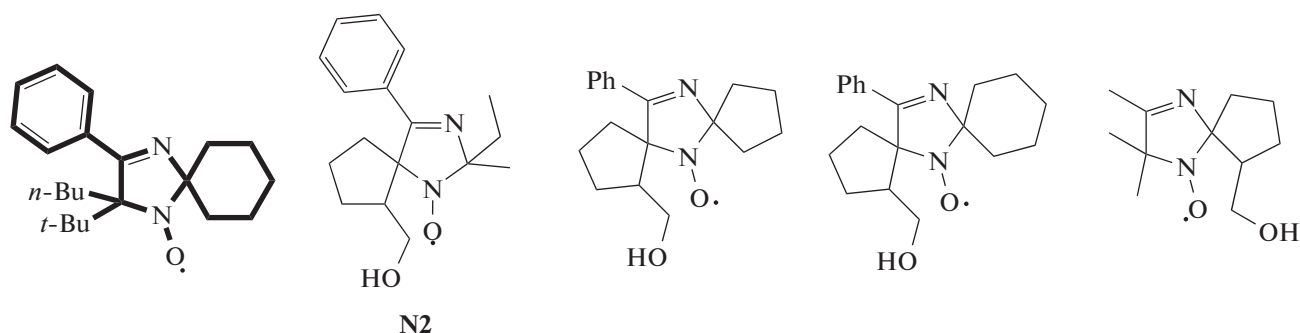


Как видно, выполняется такое правило: вероятность диспропорционирования уменьшается с увеличением размера заместителей в положениях 2 и 5.

Природа алкильного заместителя в алкилметакрилате, по мнению авторов [18], не оказывает заметного влияния на скорость диспропорционирования. Тем не менее, как показали сами авторы, при переходе от *трет*-бутилизобутиратного

радикала к *n*-нитрофенилизобутиратному вероятность диспропорционирования с ТЕМПО увеличивается в 1.5 раза (с 2.2 до 3.5%).

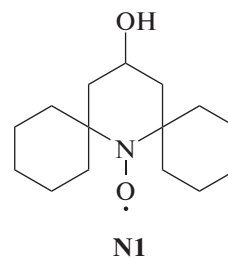
В последние годы синтезированы новые нитроксила, которые практически не диспропорционируют с низкомолекулярными радикалами ( $f_D \leq 1\%$ ), имитирующими радикалы роста MMA, к которым относятся следующие [3, 23]:



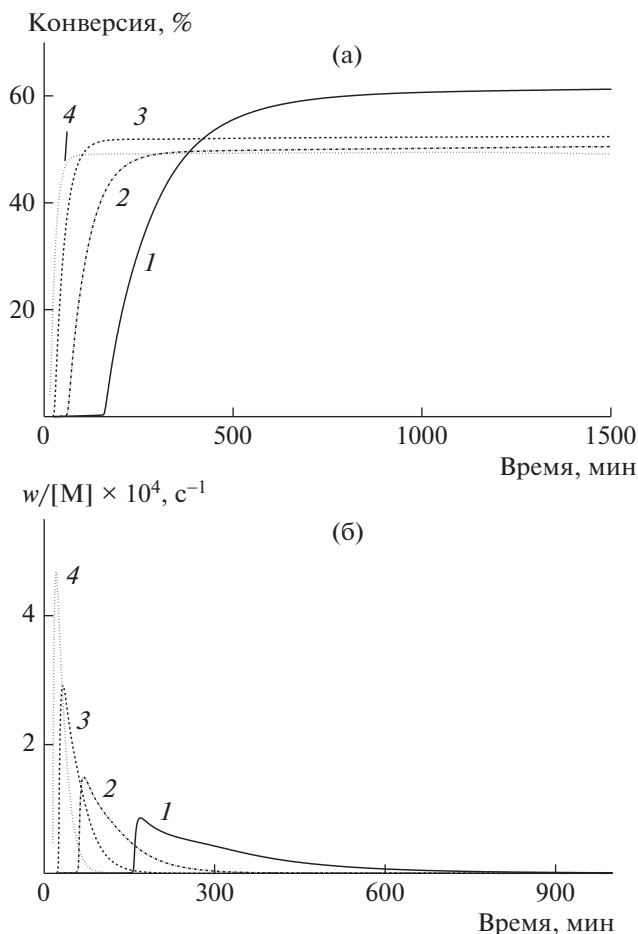
Именно они и рассматриваются сейчас как потенциальные агенты контролируемого синтеза ПММА [24].

Однако следует иметь в виду, что даже в том случае, когда продукты распада алкоксиаминового инициатора сами не могут диспропорционировать в инертной среде, такая возможность появляется, как только в системе образуются радикалы роста MMA. Например, нитроксил N2 действительно не диспропорционирует с этилизобутиратным радикалом в бензоле и хлорбензоле. Однако при замене инертной среды реакции на мономер MMA уже через 5 мин после начала полимеризации система содержит 3% гидроксиламина, а через 20 мин его концентрация повышается до ~15% и далее не меняется [25].

Аналогичный результат наблюдали при исследовании поведения нитроксила



В инертной среде вероятность диспропорционирования была невелика. Однако в среде мономера уже через 15 мин весь нитроксил превращался в гидроксиламин [25].



**Рис. 1.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации ММА.  $[MMA] = 9.4$ ,  $[4\text{-гидрокси-ТЕМПО}] = 0.01$ ,  $[ДАК] = 0.01$  моль/л.  $T = 80$  (1), 84 (2), 90 (3) и 96°C (4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Это означает, что высокомолекулярные радикалы диспропорционируют намного лучше, чем их низкомолекулярные аналоги.

Та же закономерность характерна и для незамещенного ТЕМПО. Выше указывалось, что его доля диспропорционирования при полимеризации ММА составляет 20%. Однако если заменить ПММА-радикалы на их низкомолекулярные аналоги, она понижается до 3–4% [17, 26].

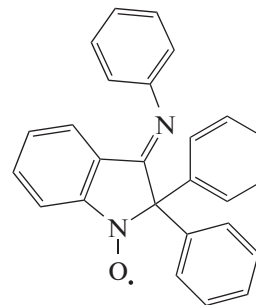
По поводу диспропорционирования радикалов ПММА с нитроксидом SG1 данные весьма противоречивы. Ранее считалось, что такая реакция вообще не протекает, поскольку ПММА не содержит концевых двойных связей [1, 27]. Кинетическое моделирование этого процесса в предположении бимолекулярного диспропорционирования дало величину  $k_{XD} = 1.7 \times 10^3$  (моль/л) $^{-1}$ с $^{-1}$ , что отвечает значению  $f_D = 8.5\%$  [28]. Прямой эксперимент на модельной реакции между метилизобутиратным радикалом и SG1 дал то же самое

значение [16]. Однако в работе [29] доля продуктов диспропорционирования в ПММА, полученных с SG1, составляла от 64 до 100%. Наконец, в работе [30] предполагается иной внутримолекулярный механизм диспропорционирования, продуктами которого являются ПММА с концевой двойной связью и N-оксид SG1. Было высказано предположение, что эти разногласия вызваны наличием остаточного кислорода в полимеризате [2]. Действительно, в менее дегазированных растворах, т.е. в условиях обычной дегазации с помощью вакуумирования масляным насосом или барботирования инертного газа, содержание алкена в продуктах реакции составляет 25% против 90% для дегазированных в глубоком вакууме.

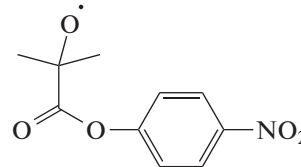
Отметим, что и для нитроксила SG1 наблюдается резкое увеличение доли диспропорционирования при переходе от реакции с низкомолекулярным радикалом к реакции с полиметилметакрилатным радикалом [2].

Таким образом, во всех описанных системах реакция диспропорционирования в мономере идет намного быстрее, чем в инертном растворителе. Иными словами, вероятность диспропорционирования для высокомолекулярного радикала роста существенно выше, чем для низкомолекулярного.

В последние годы большие надежды в нитроксильной полимеризации ММА возлагают на нитроксил DPAIO.

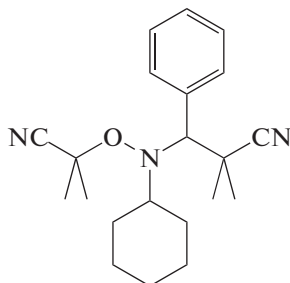


В его присутствии удается осуществить контролируемую полимеризацию ММА до конверсии 60% [4]. Это связывают с тем, что для данного нитроксила не характерна реакция диспропорционирования с радикалами ММА. Действительно экспериментально было показано, что такая реакция между DPAIO и радикалом



отсутствует [17]. Для радикала ПММА, насколько нам известно, такой информации пока нет. Отметим, что радикальная полимеризация ММА затухает и в присутствии этого нитроксила [4].

Интересные данные были получены совсем недавно для полимеризации ММА с алкоксиаминовым инициатором, который авторы назвали Dispolreg 007 [31, 32]



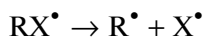
В отличие от SG1 и DPAIO, нитроксил этого соединения содержит два атома H в  $\alpha$ -положении по отношению к группе N—O, что, по мнению авторов, препятствует протеканию диспропорционирования. Действительно, величина  $f_D$  при полимеризации ММА, инициированной Dispolreg 007 при 90°C, составляет всего 0.2%, а доля продуктов диспропорционирования в конечном полимере не превышает 1%. Выход полимера достигает 90%. При этом  $M_n$  практически не увеличивается в ходе полимеризации, но близка к теоретической при конверсии 100%.

Таким образом, диспропорционирование — важная, но не единственная причина, препятствующая реализации механизма обратимого ингибирования в полимеризации ММА.

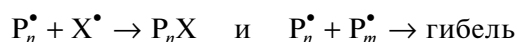
### ГИПЕР-ЭФФЕКТ НАКОПЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ИНГОЛЬДА—ФИШЕРА

Хорошо известно, что полимеризация виниловых мономеров протекает на фоне высокой концентрации свободного нитроксила (на несколько порядков выше концентрации радикалов роста). Это является следствием реализации эффекта накопления стабильных радикалов — эффекта Ингольда—Фишера [33–35].

Природу этого эффекта легко понять из простейшей схемы полимеризации, инициированной алкоксиаминовым инициатором RX. При распаде RX образуются нитроксил X· и алкильный радикал R·, запускающий рост цепи



Для первичного радикала роста  $P_n \cdot$  равновероятна как реакция рекомбинации с нитроксильным, так и с другим растущим радикалом



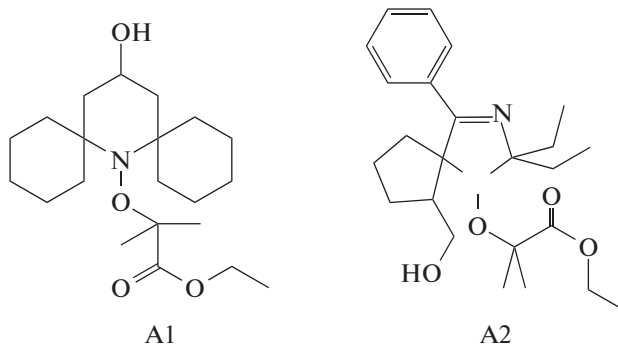
В последнем случае каждый акт квадратичного обрыва макрорадикалов приводит к образованию

“мертвой” цепи и двух свободных нитроксильных радикалов X·. Именно поэтому в начале полимеризации происходит интенсивное накопление нитроксильных радикалов в системе.

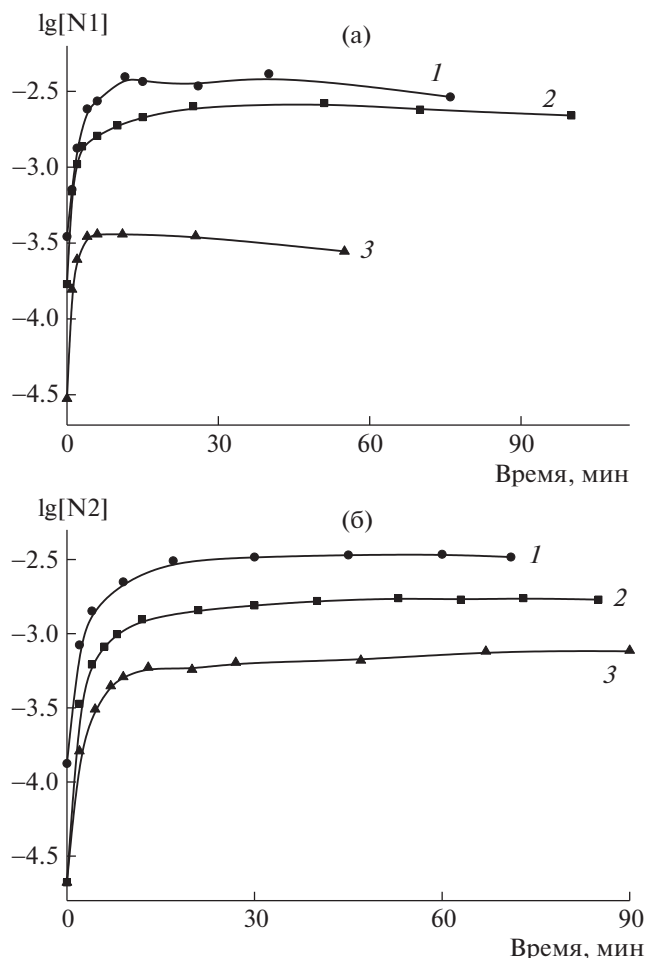
Обычно это происходит в начальный короткий период времени (от 10 мин до 2–3 ч), а затем концентрация нитроксидов практически не меняется. По относительной величине доля высвободившегося нитроксила составляет от 0.1 до 1% от исходного инициатора. С одной стороны, такой концентрации не хватает для прекращения процесса; с другой, ее вполне достаточно для практически полного подавления дальнейшей необратимой гибели макрорадикалов. В данном случае реализуется режим обратимого ингибирования, характеризующийся установлением равновесия между реакцией реиницирования и обратимого обрыва растущих цепей на нитроксилах. Хотя полностью подавить квадратичный обрыв и другие побочные реакции не удастся, но доля “живых” макромолекул остается преобладающей вплоть до предельных конверсий. Такая картина наблюдается при полимеризации стирола с участием ТЕМПО, SG1, имидазолиновых, индолиновых и других нитроксидов. При полимеризации алкилакрилатов и других акриловых производных концентрация свободного нитроксила, накопленная по эффекту Фишера, более низкая и недостаточная для того, чтобы подавить квадратичный обрыв макрорадикалов. В связи с этим в указанные системы изначально добавляют дополнительное количество свободных нитроксидов.

Отличительной особенностью полимеризации ММА служит гипер-эффект Фишера. Как показали наши исследования, в короткий начальный промежуток времени концентрация свободного нитроксила достигает 5–20% от концентрации исходного инициатора.

Рассмотрим эту особенность для полимеризации ММА, инициированной алкоксиаминами, на примере инициаторов A1 и A2 на основе нитроксидов N1 и N2



На кинетических кривых изменения концентрации нитроксила, как и при полимеризации стирола [33], можно выделить два участка (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимости концентрации N1 (а) и N2 (б) от времени при полимеризации ММА.  $[A1] = [A2] = 0.03$  (1), 0.01 (2) и 0.003 моль/л (3).  $T = 80^\circ\text{C}$ . Здесь и ниже приведены данные, полученные при полимеризации в массе в вакууме.

На первом наблюдается увеличение концентрации нитроксила, что связано квадратичным обрывом первичных радикалов. На втором участке концентрация ТЕМПО выходит на постоянное значение. Чем выше исходная концентрация инициатора, тем больше свободного нитроксила высвобождается.

Для инициатора пиперидиновой природы A1 доля нитроксила на втором участке составляет 10–20% от исходной концентрации A1 (рис. 2а). При этом накопление происходит в короткий начальный период 10–15 мин. Практически такая же закономерность характерна и для инициатора имидазолиновой природы A2 (рис. 2б).

Для полимеризации ММА, протекающей под действием бинарных систем радикальный инициатор/нитроксила эффект накопления стабильных радикалов несколько отличается от рассмотренного выше.

На кинетических кривых изменения концентрации нитроксила (рис. 3) появляется дополнительный короткий начальный участок резкого падения, что обусловлено быстрым распадом инициатора и захватом первичных радикалов нитроксилами. Затем наблюдаются те же участки роста и запределывания концентрации ингибитора, что и при полимеризации ММА, инициированной алкоксиаминами. Роль последних выполняют аддукты первичных радикалов роста с нитроксилами, сформировавшиеся *in situ*.

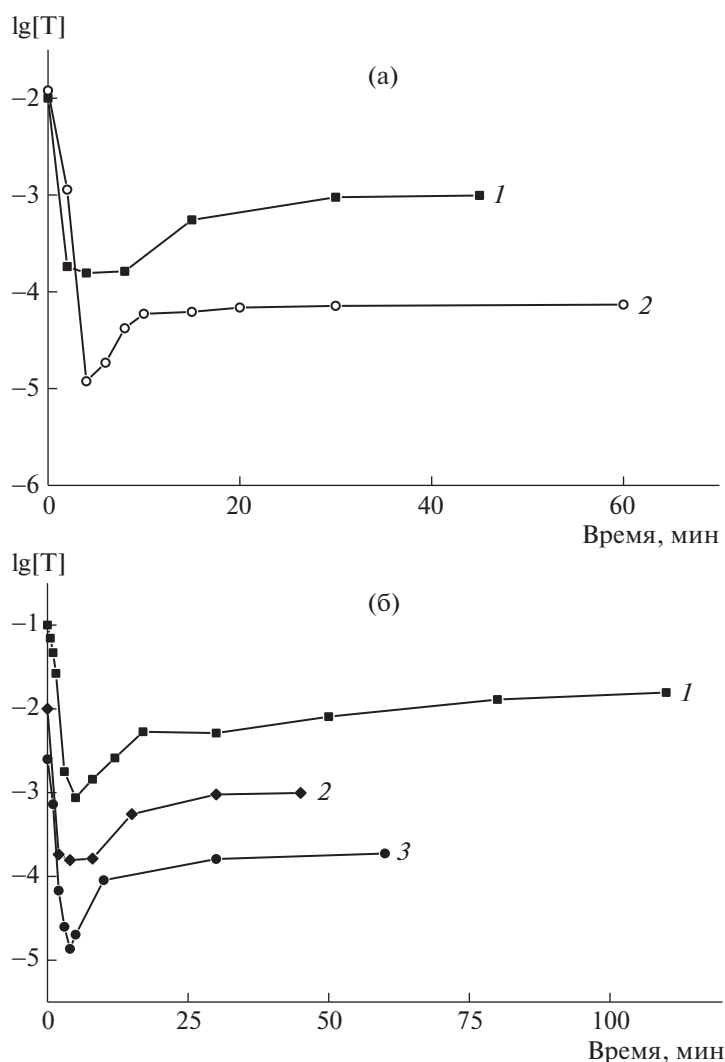
И в этих системах концентрация свободного нитроксила оказывается довольно высокой. Так, при полимеризации ММА под действием системы ДАК–ТЕМПО при  $120^\circ\text{C}$  она на 1.5 порядка выше, чем для стирола в тех же условиях (рис. 3а).

Понижение исходной концентрации ТЕМПО при сохранении мольного соотношения ДАК–ТЕМПО приводит к уменьшению его доли на стационарном участке. Как и при полимеризации стирола [37], разбавление мономера растворителем вызывает резкое возрастание стационарной концентрации ТЕМПО (табл. 2).

Из сопоставления кривых изменения концентрации нитроксила (рис. 2, 3б) с кинетическими данными [25, 36] следует, что полимеризация ММА как при инициировании алкоксиаминами, так и в бинарных системах радикальный инициатор–нитроксила возможна только в начальный период, когда концентрация свободного нитроксила мала. Это отвечает первому участку на кривых рис. 2 и “яме” на кривых рис. 3б. На стационарном участке полимеризация практически прекращается. В этом и заключается принципиальная разница между полимеризацией стирола и ММА под действием нитроксилов. Если для стирола стационарные условия – основной этап полимеризации, в котором происходит рост “живых” цепей в режиме обратимого ингибирования, то для ММА – это “мертвая” область, в которой из-за высокой концентрации свободного нитроксила равновесие между растущими и спящими цепями сдвигается в сторону последних, и полимеризация затухает вплоть до полного прекращения. Заметим, что при исходной концентрации ДАК и ТЕМПО 0.1 моль/л, когда концентрация свободного ТЕМПО не опускается ниже  $10^{-3}$  моль/л, происходит полное ингибирование полимеризации.

Таким образом, во всех изученных системах (с участием пиперидиновых и имидазолиновых нитроксилов, при полимеризации в массе и в растворе, при инициировании алкоксиаминами и под действием бинарных систем ДАК–нитроксила) для полимеризации ММА характерен гиперэффект накопления стабильных радикалов. Причина данного явления будет рассмотрена ниже.





**Рис. 3.** Зависимости концентрации ТЕМПО от времени при полимеризации ММА (а, б) и стирола (а) при 120°C. а: 1 – ММА, 2 – стирол; [ДАК] = 0.01 моль/л, [ТЕМПО]<sub>0</sub> = 0.01 (1) и 0.012 моль/л (2); б: [ДАК] = [ТЕМПО]<sub>0</sub> = 0.1 (1), 0.01 (2) и 0.0025 моль/л (3).

Уменьшить степень его проявления при полимеризации ММА можно, понизив температуру реакции. Как видно на рис. 4, при уменьшении температуры до 80–90°C концентрация свободного ТЕМПО понижается до  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л. В таких условиях, как уже отмечалось выше, полимеризация ММА протекает до конверсии 50–60%. При этом не только уменьшается вероятность диспропорционирования, но и вырождается эффект накопления стабильных радикалов. Однако даже в данном случае полимеризация ММА с участием ТЕМПО затухает со временем.

Проведенные эксперименты показывают, что существует еще одна причина, кроме диспропорционирования, из-за которой становится невозможной полимеризация ММА по механизму обратимого ингибирования: равновесие между

“спящими” и растущими цепями сдвигается в сторону первых под действием высокой концентрации свободного нитроксила, накапливающегося в системе. Для нитроксилов, не склонных к диспропорционированию, таких как N2, именно она служит основной причиной затухания полимеризации.

Следует отметить, что впервые предположение о затухании полимеризации ММА вследствие накопления нитроксилов в ходе полимеризации, было высказано в 1998 г. на основании результатов кинетического моделирования [13]. Однако расчеты были сделаны с использованием далеких от реальности констант элементарных актов, неизвестных в то время.

**Таблица 2.** Доля высвободившегося ТЕМПО при полимеризации ММА ( $T = 120^\circ\text{C}$ )

[ДАК], моль/л	$[T^\bullet]_0$ , моль/л	Доля высвободившегося ТЕМПО, %
0.10	0.10	15
0.010	0.010	12
0.012	0.010	10
0.0025	0.0025	8
$2 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$	4 [36]
$7 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$	4 [36]
0.036*	0.030*	33*

\* Полимеризация в 50%-ном растворе бензола.

### ВЫСОКАЯ СКОРОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ И АНОМАЛЬНО НИЗКАЯ СКОРОСТЬ ОБРЫВА

Естественно, встает вопрос: в чем причина столь ярко выраженного эффекта накопления стабильных радикалов? На наш взгляд, это результат большой разницы между константами скоростей обратимого и необратимого обрыва и высокого значения скорости реинициирования. Скорость накопления нитроксидов будет зависеть от соотношения скоростей указанных реакций.

То, что степень проявления эффекта Фишера будет расти с увеличением разницы в значениях скоростей необратимого и обратимого обрыва, очевидно. Менее очевидно то, что она будет увеличиваться с повышением скорости реиниции-

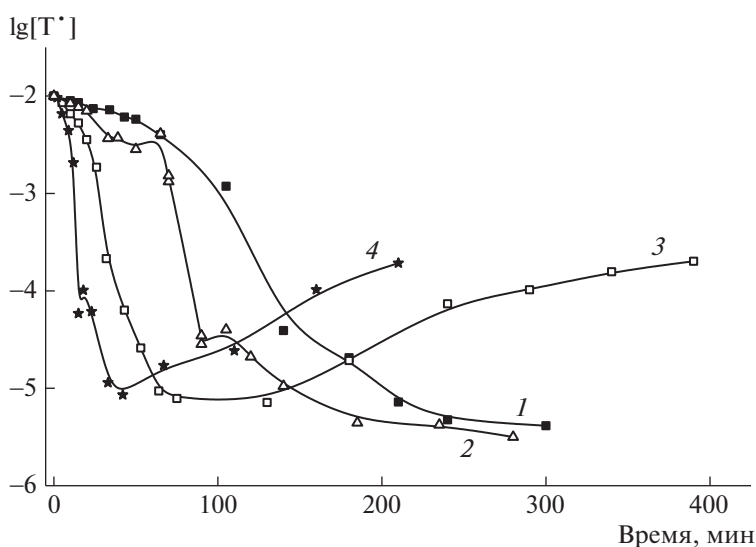
рования. Физический смысл данного явления – возрастание вероятности квадратичного обрыва большого количества первичных радикалов в начале полимеризации. На эту причину, как на основную, препятствующую реализации “живого” механизма нитроксильной полимеризации ММА, указывали в работе [33].

Согласно простейшей модели Фишера, концентрация нитроксила  $X$  пропорциональна соотношению [34, 35]

$$[X] \sim (k_t k_d^2 / k_x^2)^{1/3} \quad (2)$$

Если для полимеризации стирола и алкилакрилатов с участием нитроксидов значения обеих констант обрыва примерно равны [33], то для ММА величина  $k_x$  на один–два порядка ниже, чем  $k_t$  [25]. Кроме того, величина  $k_d$  для нитроксильных аддуктов ПММА на один–два порядка выше, чем для аддуктов ПС [25]. Подробно такая особенность была рассмотрена в нашей работе на примере имидазолиновых нитроксидов [25], поэтому здесь мы ограничимся лишь сравнением указанных констант для других известных систем (табл. 3).

Используя табличные значения, получаем, что параметр  $(k_t k_d^2 / k_x^2)^{1/3}$  возрастает при переходе от радикала полистирола к радикалу полиметилметакрилата в 30 и 500 раз для нитроксидов ТЕМПО и SG1 соответственно. Все это должно приводить к увеличению концентрации свободного нитроксила в десятки–сотни раз, что и наблюдается в эксперименте.

**Рис. 4.** Зависимость концентрации 4-гидрокси-ТЕМПО от времени при полимеризации ММА в массе при 80 (1), 84 (2), 90 (3) и 96°C (4) в присутствии 0.01 моль/л ДАК и 0.01 моль/л 4-гидрокси-ТЕМПО.

**Таблица 3.** Сравнение констант элементарных актов для реакций нитроксидов с радикалами роста стирола и ММА

Нитроксил	Радикал роста	$k_d \times 10^3 \text{ c}^{-1}/T, \text{ }^\circ\text{C}$	$k_x \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$k_t^* \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$
ТЕМПО	ММА	3/93 [36]	1.6 [36]	60
	Стирол	0.2/100 [37, 38]	15 [33]	30
SG1	ММА	2400/120 [39]	0.014 [1]	—
	Стирол	3.4/120 [40]	0.26 [27]	—
		11/120 [41]	0.5 [42]	—
		0.6 [40]	—	—

\*Усредненные данные [43].

### ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА

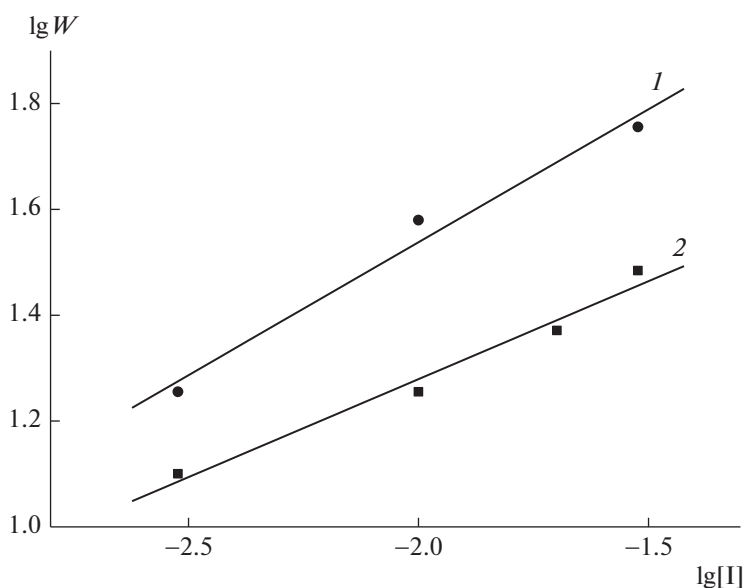
Согласно модели Фишера [34, 35], полимеризация виниловых мономеров на стадии накопления нитроксидов характеризуется порядком скорости реакции  $n$  по концентрации алкоксиаминового инициатора  $1/3$ .

Наши данные дают величины  $n = 0.37$  и  $0.53$  для начальной скорости полимеризации ММА с участием инициаторов А2 и А1 соответственно (рис. 5). В первом случае кинетика полимеризации подчиняется указанному закону. Во втором порядок по инициатору свидетельствует о преимущественном квадратичном обрыве растущих радикалов по сравнению с обратимым. К сожалению, найти в литературе сведения о порядке по инициатору для других случаев полимеризации ММА с участием нитроксидов нам не удалось.

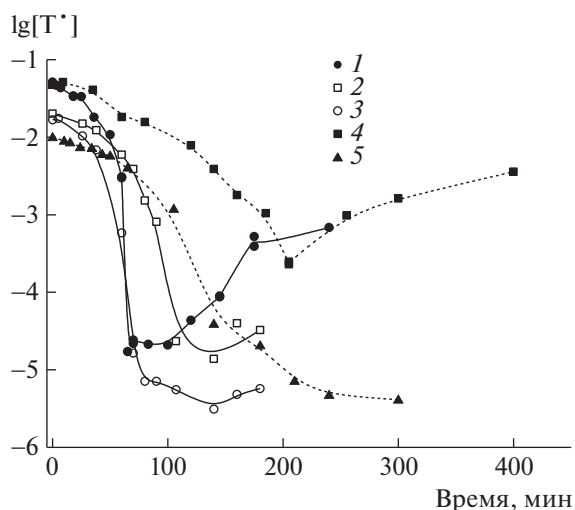
### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИДОВ

Из сказанного выше следует, что отсутствие реакции диспропорционирования между радикалами роста ММА и нитроксидами — необходимое, но не достаточное условие протекания процесса в режиме обратимого ингибирования. Кроме этого, свободный нитроксил не должен накапливаться в таких количествах, которые полностью подавляют полимеризацию за счет сдвига равновесия в сторону “спящих” цепей. В настоящее время существует два подхода, чтобы сдвинуть равновесие в сторону диссоциации — сополимеризация с более активным мономером и понижение фоновой концентрации нитроксида.

Первый подход основан на том, что даже небольшое добавление (иногда всего несколько процентов) активного мономера (например, стирола)



**Рис. 5.** Зависимость начальной скорости полимеризации ММА с участием А1 (1) и А2 (2) от концентрации инициатора в логарифмических координатах.  $T = 100$  (1) и  $80^\circ\text{C}$  (2).

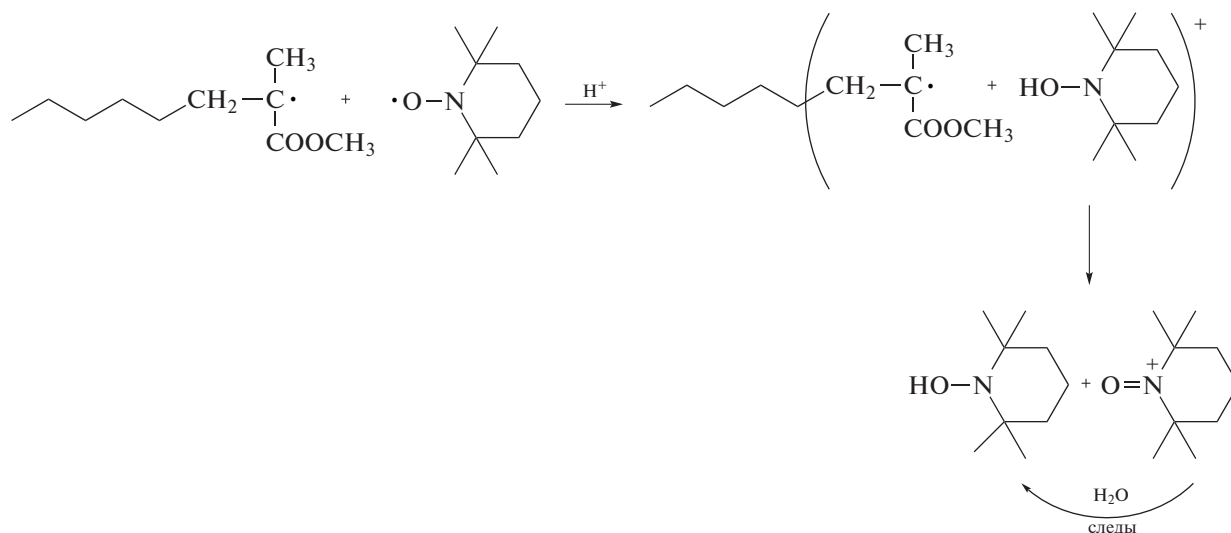


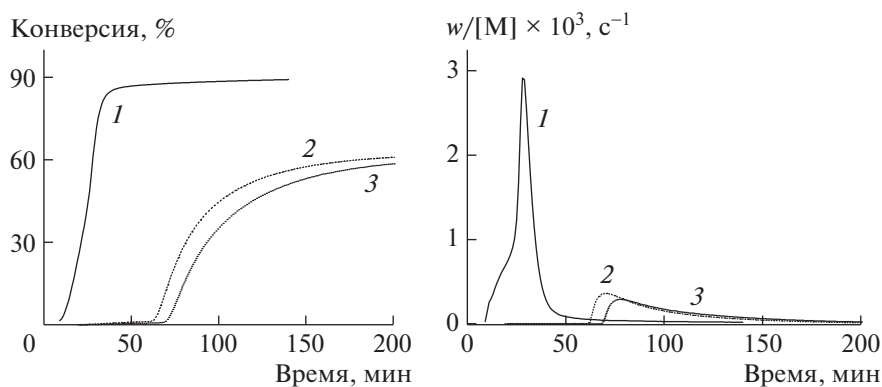
**Рис. 6.** Зависимость концентрации ТЕМПО при полимеризации ММА, инициированной ДАК в присутствии  $H_2SO_4$  при  $80^\circ C$ . 1 –  $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.1$ ,  $[H_2SO_4] = 0.7$  моль/л; 2 –  $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.05$ ,  $[H_2SO_4] = 0.035$  моль/л; 3 –  $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.05$ ,  $[H_2SO_4] = 0.05$  моль/л; 4 –  $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.05$  моль/л (без кислоты); 5 –  $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.01$  моль/л (без кислоты).

может направить процесс по механизму обратимого ингибирования за счет того, что преимущественно будут образовываться живые аддукты нитроксила с концевым радикалом активного мономера. Данный способ был впервые описан в работе [44], обоснован в работе [45] и подробно обсуждается в обзоре [11]. Здесь мы остановимся на втором подходе – уменьшение фоновой концентрации нитроксила. Выше упоминалось, что это можно сделать путем понижения температуры полимеризации. Того же результата можно достичь и с использованием специальных добавок. К ним относятся сильные кислоты, полярные соединения и радикальные инициаторы.

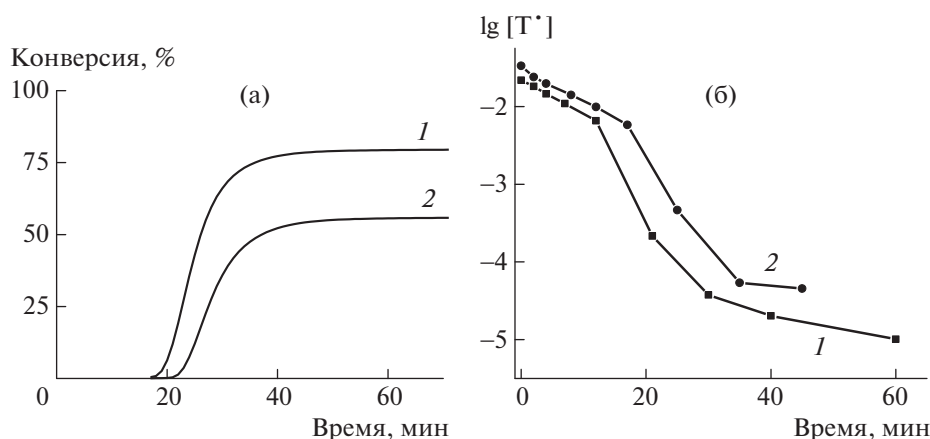
Слабые кислоты никакого заметного влияния на полимеризацию с участием нитроксилов не оказывают. Об этом убедительно свидетельствует тот факт, что механизм полимеризации акриловой кислоты не отличается от механизма полимеризации алкилакрилатов [46, 47]. Напротив, сильные органические и минеральные кислоты существенно увеличивают скорость такой полимеризации. Данный подход был впервые применен в 1996 г. на примере использования камфоросульфоновой кислоты в полимеризации ММА под действием ТЕМПО [48]. При добавлении эквивалента кислоты по отношению к нитроксилу выход ПММА повысился с 16 до 40%, значение  $M_n$  при этом выросло от  $2 \times 10^4$  до  $4 \times 10^4$ , но одновременно уширилось ММР (величина  $\mathcal{D}$  изменилась от 1.5 до 2.5). “Ускоряющий” эффект объясняли протонированием нитроксильной группы в полимерном аддукте, что по мнению авторов, облегчало диссоциацию связи C–ON.

Необычные результаты были получены в работах [49, 50] при полимеризации ММА под действием ТЕМПО в присутствии серной кислоты. При добавлении семикратного избытка кислоты по отношению к алкоксиаминовому инициатору на основе ТЕМПО и 4-оксо-ТЕМПО полимеризация ММА протекала по механизму обратимого ингибирования как при  $70^\circ C$ , так и при  $130^\circ C$ . Конверсия ММА в обоих случаях достигала 90%, дисперсность ПММА на предельных конверсиях составляла 1.04–1.15. Наконец не только кинетическая зависимость  $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$ , но и зависимость конверсии от времени полимеризации были линейными вплоть до предельных конверсий. По мнению авторов, роль серной кислоты состоит в том, что она “выводит” свободный ТЕМПО из полимеризата, превращая его в гидроксилламин, тем самым удается избежать диспропорционирования между радикалом роста и нитроксилом:





**Рис. 7.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации ММА в системе ТЕМПО–ДАК– $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $80^\circ\text{C}$ .  $[\text{ТЕМПО}] = [\text{ДАК}] = 0.1$  (1, 2) и  $0.05$  моль/л (3),  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7$  (1),  $0.07$  (2) и  $0.035$  моль/л (3).



**Рис. 8.** Кинетические кривые (а) и изменение концентрации ТЕМПО (б) при сополимеризации ММА–ПЭГМА (10 мас. %) под действием системы ДАК–ТЕМПО– $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$ .  $[\text{ТЕМПО}] = [\text{ДАК}] = 0.1$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.07$  (1) и  $0.035$  моль/л (2).

Такой механизм гидролиза ТЕМПО был установлен экспериментально при кипячении ТЕМПО в серной кислоте [51].

По нашим данным, серная кислота выполняет двойную функцию: во-первых, она мгновенно “связывает” близкую к эквивалентной часть нитроксила, во-вторых, она продолжает реагировать со свободным ТЕМПО в ходе полимеризации, что способствует существенному уменьшению его концентрации. Добавление серной кислоты в количестве 70 и 100% от исходной концентрации ТЕМПО приводит к понижению его фоновой концентрации при полимеризации ММА на 2 и 2.5 порядка соответственно (рис. 6). Естественно, это вызывает резкое возрастание скорости полимеризации (рис. 7). Однако и в таких случаях полимеризация протекает в затухающем режиме, и предельная конверсия не превышает 60%.

При многократном (семикратном и выше) избытке серной кислоты образуется протонирован-

ная форма ТЕМПО в виде красного масла, не совместимого с ММА и не принимающего участия в полимеризации. В данном случае мономер полимеризуется по обычному механизму с типичным ярко-выраженным гель-эффектом (рис. 7, кривая 1).

Следует отметить, что подход с введением небольших добавок серной кислоты позволил нам осуществить контролируемую сополимеризацию ММА с полиэтиленгликольметакрилатом. Как видно на рис. 8а, скорость сополимеризации и выход сополимера увеличивается с ростом содержания кислоты. Причиной этого, как и в гомополимеризации ММА, служит понижение концентрации свободного ингибитора, на фоне которого идет полимеризация (рис. 8б). Несмотря на то, что сополимеризация протекает в затухающем режиме, молекулярная масса сополимеров линейно увеличивается с конверсией при низком значении коэффициента полидисперсности (табл. 4).

**Таблица 4.** Выход и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ПММА–ПЭГМА ([ДАК] = [ТЕМПО] = 0.05 моль/л, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.035 моль/л, T = 80°C)

Доля ПЭГМА, мас. %	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
10	105	22	33.7	1.2
	125	40	44.6	1.3
	150	59	52.4	1.4
	250	88	67.7	1.4
30	115	11	28.5	1.2
	122	22	41.7	1.4
	250	53	71.4	2.5

Отметим, что на полимеризацию ММА с участием N2 данная добавка влияет отрицательно. Полимеризация протекает в течение первых нескольких минут, достигая конверсии 8–10%, а далее тормозится.

Среди высокополярных соединений наиболее эффективно в полимеризации ММА с участием нитроксидов применяют малонитрил [52] и трифторуксусный ангидрид (ТФА) [53]. Природа их действия окончательно не ясна. Интересно, что уксусный ангидрид, широко используемый для повышения скорости полимеризации стирола с участием ТЕМПО [54–56], оказался неэффективным в полимеризации ММА. Он почти не влияет на концентрацию нитроксила при полимеризации ММА с участием А1 (табл. 5). Напротив, ТФА позволил получить узкодисперсный и высокомолекулярный ПММА в присутствии ТЕМПО [53]. При эквивалентном добавлении ТФА выход ПММА повышается до 50%, а дисперсность понижается до 1.17; при 2.5-кратном избытке ТФА эти значения составляют 96% и 1.14 соответственно. Однако процесс нельзя назвать контролируемым, так как  $M_n$  линейно растет лишь до конверсии 60% и значения ММ на порядок выше теоретических.

По нашим данным, влияние ТФА на полимеризацию ММА с участием А1 менее выражено.

**Таблица 5.** Выход и молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного с участием 0.01 моль/л аддукта А1 при 80°C

Добавка	Концентрация добавки, моль/л	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
–	–	500	7	5.5	1.6
УА	0.010	500	6	3.5	1.9
ТФА	0.010	500	20	7.4	1.6
ДАК	0.005	500	36	18.7	2.6
ДАК	0.010	500	54	16.2	3.0

При добавлении от эквивалента до пятикратного избытка ТФА концентрация нитроксила понижается на порядок (рис. 9). Это повышает выход полимера до 20% (рис. 10). ММ полимера увеличивается не столь заметно (табл. 5). ТФА практически “не работает” в случае имидазолиновых нитроксидов: степень конверсии почти не меняется (рис. 11а), и концентрация нитроксила остается на том же уровне (рис. 11б). Значения ММ сопоставимы с результатами, полученными при полимеризации без добавления ТФА (табл. 6). Причину этого объяснить пока не удается.

Подробно было исследовано влияние полярных добавок на полимеризацию ММА в присутствии ароматического *n*-диметоксидифенилнитроксила [57]. В ряду диэтилмалонат < ацетилацетон < малонитрил скорость полимеризации возрастает на порядок. Она увеличивается пропорционально количеству добавки в интервале от эквивалента до трехкратного (по отношению к инициатору) избытка, затем перестает меняться. Во всех системах наблюдается линейный рост  $M_n$  полимера до конверсии 70%, а дисперсность составляет 1.3–1.5. Интересно, что действие малонитрила основано не на понижении фоновой концентрации свободного нитроксила при полимеризации, а на повышении вдвое константы скорости реиницирования. Заметим, что камфорсульфокислота на полимеризацию ММА под действием данного нитроксила заметного действия не оказывает.

Для ускорения полимеризации ММА с участием нитроксидов пробовали использовать соли металлов, такие как ZnCl<sub>2</sub> или сульфат железа-аммония, но полимеризация оставалась неконтролируемой [50].

Увеличить скорость нитроксильной полимеризации ММА и перевести процесс в режим обратного ингибирования можно добавлением высокотемпературного инициатора. Последний, поставляя дополнительные активные радикалы в систему, “связывает” свободный нитроксила и тем самым сдвигает равновесие в сторону диссоциации. Термин “высокотемпературный инициатор”, в данном случае – применительно к ДАК –

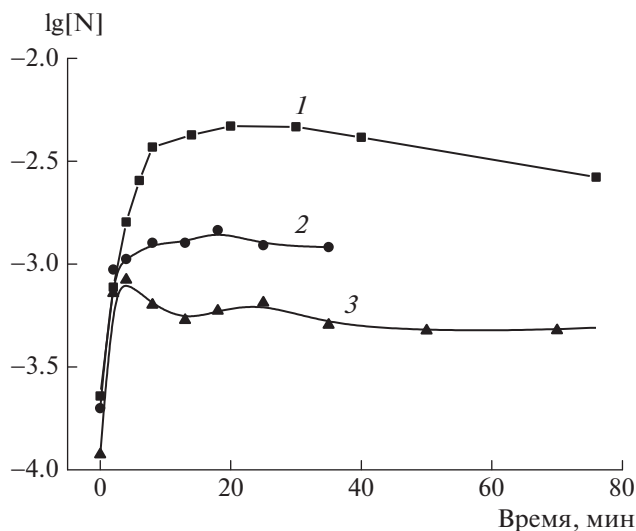


Рис. 9. Зависимость концентрации нитроксильных радикалов от времени при полимеризации ММА в массе под действием 0.01 М аддукта А1 при 80°C без добавок (1) и при использовании 0.01 моль/л ТФА (2) и ДАК (3).

не совсем удачен. Он подразумевает, что скорость дополнительного инициирования с его помощью много меньше скорости реинициирования. Для полимеризации ММА инициированной А1 или А2, таким инициатором может служить ДАК, период полураспада которого на порядок больше, чем у названных алкоксиаминов.

Для получения заметного эффекта на полимеризацию ММА, иницированную алкоксиамином А1, необходимо добавить ДАК в мольном от-

ношении (0.5–1.0) : 1 по отношению к А1. Это позволяет более чем на порядок понизить концентрацию свободного нитроксила, и соответственно увеличить степень конверсии более чем в 10 раз (рис. 9, 10). Чем больше инициатора в системе, тем лучше идет полимеризация. Сравнение с системой без добавки показывает, что  $M_n$  полимера увеличивается почти в 2 раза, однако дисперсность также растет (табл. 5). Последнее, очевидно, связано с постоянным поступлением в систему дополнительных радикалов, инициирующих зарождение новых цепей.

Те же закономерности характерны и для полимеризации ММА с участием А2. ДАК существенно понижает концентрацию нитроксила, что позволяет довести конверсию мономера до 86% (рис. 11), т.е. до предельной величины. Молекулярная масса полимера повышается в ходе полимеризации в 5 раз (табл. 6).

Важно, что зависимость молекулярной массы ПММА от конверсии не меняется при добавлении ТФА и ДАК. Хотя экспериментальные точки и лежат ниже теоретической прямой, но они близки к тем, что наблюдаются в отсутствие добавок при тех же степенях превращения (рис. 12). Это означает что добавки не влияют на механизм роста ММ макромолекул, а лишь продлевают данный процесс до больших конверсий. Таким образом, добавление ДАК и ТФА повышает скорость полимеризации ММА, однако “затухание” до конца не предотвращает.

К разряду процессов “с добавками высокотемпературных инициаторов” можно отнести и полимеризацию ММА под действием ДРАЮ. Спе-

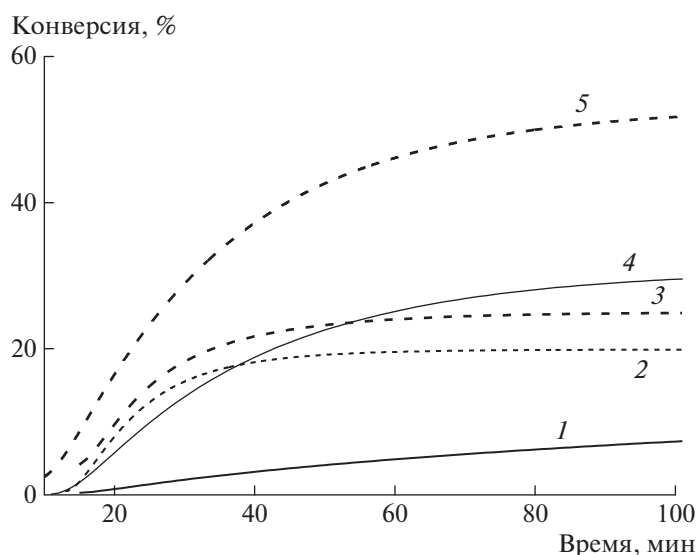
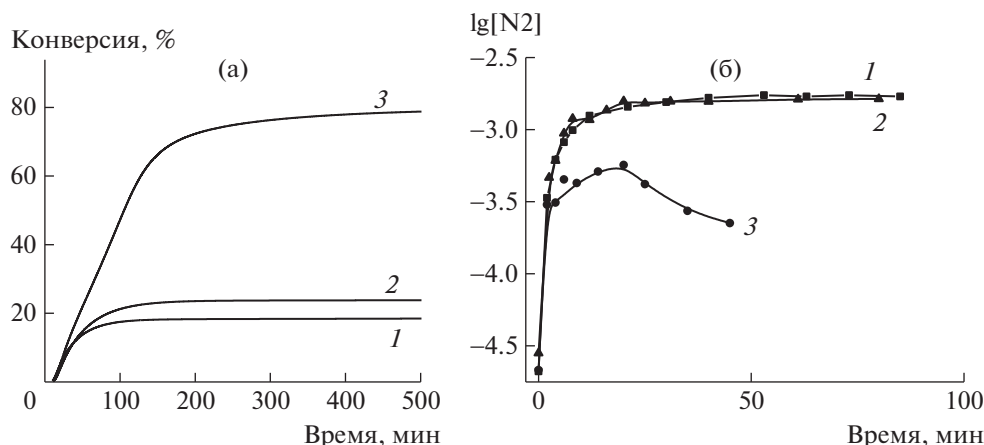


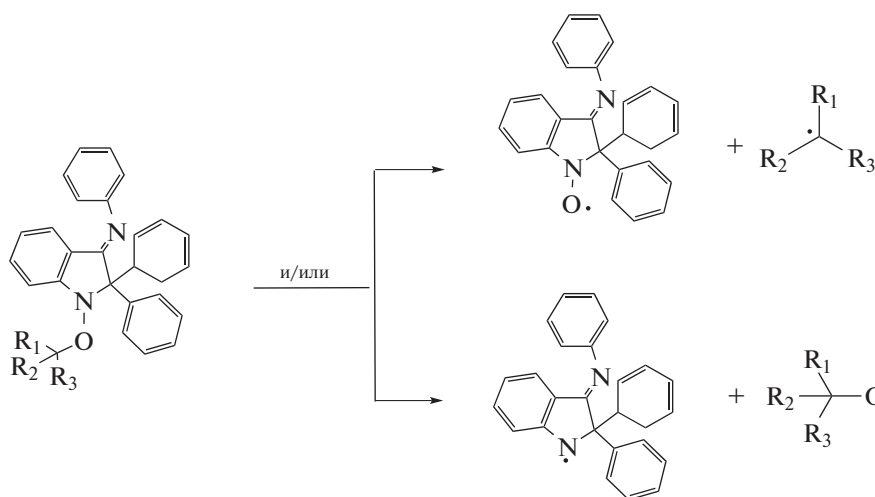
Рис. 10. Зависимости конверсии от времени при полимеризации ММА в массе под действием 0.01 М аддукта А1 при 80°C без добавок (1) и при использовании 0.01 (2), 0.05 моль/л ТФА (3), а также 0.005 (4) и 0.01 моль/л ДАК (5).



**Рис. 11.** Зависимости конверсии (а) и концентрации нитроксила (б) при полимеризации ММА в массе под действием 0.01 М аддукта А2 при 80°С без добавок (1) и при использовании 0.01 моль/л ТФА (2) и ДАК (3).

цифкой этого нитроксила является то, что в ходе полимеризации происходит его частичная де-

струкция с образованием активного О-центрированного радикала [4, 58, 59].



**Таблица 6.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного полимеризацией ММА в массе в присутствии А2 и добавок ТФА и ДАК (концентрация добавки 0.01 моль/л,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ )

Добавка	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$\mathcal{D}$
ТФА	5.5	5	6.8	1.5
	12	8	7.3	1.6
	20	10	7.7	1.8
	30	15	12.2	1.5
	500	33	12.4	2.1
ДАК	9	20	8.4	2.6
	17	27	10.5	2.3
	29	32	20.4	1.5
	64	45	27.8	1.6
	500	86	40.8	1.8

Иными словами, сам нитроксил играет роль высокотемпературного инициатора. В результате реализуются два положительных эффекта: во-первых, понижается концентрация свободного ингибитора, во-вторых, поставляются новые активные радикалы роста, что препятствует затуханию полимеризации ММА. Отрицательным эффектом такой “деструкции”, естественно, становится уширение ММР продукта. В типичных условиях полимеризация ММА с участием ДРАЮ при 130°С протекает до конверсии 60%. При этом  $M_n$  полимера линейно растет, достигая значений  $(40-70) \times 10^3$ , а дисперсность ПММА составляет 1.4–2.4.

Отметим, что все описанные выше закономерности и эффекты относятся к полимеризации ММА с участием низкомолекулярных нитроксилов. Кроме них для осуществления контроля про-



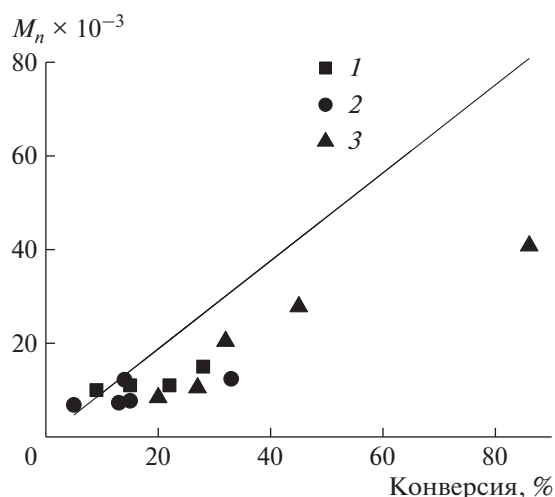


Рис. 12. Зависимость  $M_n$  полимера от конверсии при полимеризации ММА с участием А2 без добавок (1) и при использовании ТФА (2) и ДАК (3). Прямая – теоретическая зависимость. Условия синтеза приведены в табл. 6.

цесса предлагали использовать и макронитроксилы, которые получают *in situ* из спиновых ловушек (нитронов) [60–63]. В результате удалось понизить температуру полимеризации до 40–50°C, повысить выход ПММА до 80%; наблюдался линейный рост  $M_n$  с конверсией [60–62]. Однако ММ полимера была более, чем на порядок выше, чем предсказывает теория, а ширина ММР того же порядка, что и при использовании низкомолекулярных нитроксидов. К сожалению, нам не удалось найти сведений об изменении концентрации нитроксидов, наличии диспропорционирования и значении констант элементарных актов в случае полимеризации ММА с участием макронитроксидов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем примеры успешной контролируемой полимеризации ММА с участием нитроксидов за последние 5 лет, т.е. с момента опубликования последнего обзора [11].

Впервые для этих целей стали применять ароматические нитроксиды [57]. Как уже отмечалось выше, полимеризация в их присутствии, заканчивается на начальных конверсиях, как и для большинства нитроксидов. Однако применение различных “ускоряющих” добавок позволило осуществить контролируемую полимеризацию ММА до конверсии 70% и синтезировать ПММА с молекулярной массой до  $60 \times 10^3$  и дисперсностью  $\sim 1.3$ – $1.4$ .

Продолжается поиск новых нитроксидов, которые бы давали возможность осуществить одно-

временно контролируемую полимеризацию ММА и других мономеров. Сообщается о получении блок-сополимеров ПС–блок–полибутилметакрилат и ПММА–блок–ПС под действием Disporleg-007 [32]. Однако значение  $\bar{D} \sim 2$  для сополимеров явно выше, чем в контролируемой полимеризации. Статистические сополимеры ММА с бутилакрилатом, полученные с тем же нитроксидом, характеризуются высоким выходом (более 80%), ММ, совпадающей с рассчитанной по закону живых цепей, и  $\bar{D} \sim 1.5$ – $1.6$  [10].

Одним из эффективных рычагов для улучшения контроля в полимеризации ММА с участием нитроксидов служит понижение температуры реакции, которое позволяет минимизировать вклад побочных реакций. В этой связи наиболее интересны работы по фотополимеризации. Так, синтезирован фотоактивный алкоксиамин на основе хиолин-производного ТЕМПО, который позволяет осуществить полимеризацию ММА при комнатной температуре. Хотя с точки зрения контроля ММ этот нитроксид не оправдал ожиданий, но он оказался эффективным в стереоконтроле макромолекул: в его присутствии доля синдио-триад в ПММА повышается с 46 до 60% [64].

Наконец, продолжает развиваться и “сополимеризационное направление”. Традиционно в роли активного сомономера для улучшения контроля полимеризации ММА используется стирол. Недавно с этой целью успешно применен 4-винилпиридин и целый ряд галогензамещенных стиролов [65, 66]. Небольшого количества (5–11%) названных сомономеров оказывается достаточно, чтобы перевести неконтролируемую полимеризацию ММА с участием SG1 в режим обратимого ингибирования. Данный подход остается основным для дизайна сополимеров различного строения на основе ММА с помощью полимеризации под действием SG1 [67–71].

Суммируя все накопленные данные по полимеризации ММА с участием нитроксидов, можно сделать некоторые выводы, полезные с практической точки зрения. “Метод добавок” на сегодняшний момент представляется основным способом осуществления контролируемого синтеза ПММА и его сополимеров с помощью полимеризации с участием нитроксидов.

Продолжающиеся попытки поиска новых нитроксидов, не способных к диспропорционированию с радикалами роста ММА, могут быть безрезультатными, поскольку отсутствие диспропорционирования – не единственная причина нарушения “живого” механизма полимеризации. На наш взгляд, основные усилия надо направлять на поиск таких агентов контролируемого синтеза, которые позволяли бы осуществлять полимеризацию ММА при низких, близких к комнатной,

температурах. Именно в этих условиях не только понижается вклад диспропорционирования, но и минимизируется эффект Фишера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00707).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guillaneuf Y., Gignes D., Marque S.R.A., Tordo P., Bertin D.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 1278
2. *Edeleva M., Marque S.R.A., Kabytaev K., Guillaneuf Y., Gignes D., Bagryanskaya E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 1323.
3. *Еделева М.В.* // Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: Новосибирский ин-т органич. химии Сибирского отделения РАН, 2019.
4. *Guillaneuf Y., Gignes D., Marque S.R.A., Astolfi P., Greci L., Tordo P., Bertin D.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 9. P. 3108.
5. *Greene A.C., Grubbs R.B.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 24. P. 10320.
6. *Grignard B., Phan T., Bertin D., Gignes D., Jerome C., Detrembleur C.* // *Polym. Chem.* 2010. № 1. P. 837.
7. *Yoshida E.* // *Colloid Polym. Sci.* 2011. V. 289. P. 1625.
8. *Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
9. *Schmidt-Naake G., Stenzel M.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1998. B. 254. № 4414. S. 55.
10. *Simula A., Ruipérez F., Ballard N., Leiza J.R., van Esa S., Asua J.M.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 106.
11. *Guegain E., Guillaneuf Y., Nicolas J.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. V. 36. № 13. P. 1227.
12. *Смирнов Б.П.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. P. 230.
13. *Moad G., Anderson A.G., Ercole F., Johnson H.J., Krstina J., Moad C.L., Rizzardo E., Spurling T.H., Thang S.H.* // *ACS Symp. Ser.* 1998. V. 685. P. 332.
14. *Burguiere C., Dourges M.A., Charleux B., Vairon J.P.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 3883.
15. *Souaille M., Fischer H.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 2830.
16. *Parkhomenko D., Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A., Siri D.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 13862.
17. *Edeleva M., Marque S.R.A., Bertin D., Gignes D., Guillaneuf Y., Morozov S. V., Bagryanskaya E.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 6828.
18. *Edeleva M.V., Kirilyuk I.A., Zubenko D.P., Zhurko I.F., Marque S.R., Gignes D., Guillaneuf Y., Bagryanskaya E.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 6579.
19. *Li I., Howell B.A., Matyjaszewski K., Shigemoto T., Smith P.B., Priddy D.B.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 6692.
20. *Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 2503.
21. *Grachev V.P., Golubev V.A., Korolev G.V.* // *Polymer Science A.* 2005. V. 47. № 7. P. 662.
22. *Edeleva M., Audran G., Marque S., Bagryanskaya E.* // *Materials.* 2019. V. 12. P. 688.
23. *Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 5011.
24. *Edeleva M.V., Parkhomenko D.A., Morozov D.A., Dobrynin S.A., Trofimov D.G., Kanagatov B., Kirilyuk I.A., Bagryanskaya E.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 929.
25. *Zaremski M.Yu., Odintsova V.V.* // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 1. P. 1.
26. *Ananchenko G.S., Fischer H.J.* // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 3604.
27. *Ananchenko G.S., Souaille M., Fischer H., Le Mercier C., Tordo P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 3264.
28. *Dire C., Belleney J.L., Nicolas J., Bertin D., Magnet S., Charleux B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 6333.
29. *McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. P. 2194.
30. *Gryn'ova G., Lin C.Y., Coote M.L.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 3744.
31. *Ballard N., Aguirre A.M., Simula A., Agirre M., Leiza J.R., Asua J.M., van Es S.* // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 1019.
32. *Simula A., Aguirre M., Ballard N., Veloso A., Leiza J.R., van Es S., Asua J.M.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 1728.
33. *Zaremski M.Yu.* // *Polymer Science C.* 2015. V. 57. № 1. P. 65.
34. *Fischer H.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
35. *Fischer H.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3581.
36. *Zaremski M.Yu., Zhaksylykov A.B., Orlova A.P., Garina E.S., Badun G.A., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // *Polymer Science A* 2005. V. 47. № 6. P. 526.
37. *Zaremski M.Yu., Chen Xin, Orlova A.P., Golubev V.B., Kurochkin S.A., Grachev V.P.* // *Polymer Science B.* 2010. V. 52. № 9–10. P. 528.
38. *Bon S.A.F., Chambard G., German A.L.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 25. P. 8269.
39. *Fischer H.* // *ACS Symp. Ser.* 2003. V. 854. P. 10.
40. *Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.-P., Tordo P., Gnanou Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 25. P. 5929.
41. *Goto A., Tsujii Y., Fukuda T.* // *Chem. Lett.* 2000. P. 788.
42. *Borisova O.V., Zaremskii M.Yu., Golubev V.B., Plutalova A.V., Borisov O.V., Billon L.* // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 9–10. P. 508.
43. *Brandrup E., Immergut H., Grulke E.A.* // *Polymer Handbook.* New York: Wiley, 1999.
44. *Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 4365.
45. *Charleux B., Nicolas J., Guerret O.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 5485.
46. *Couvreux L., Lefay C., Belleney J., Charleux B., Guerret O., Magnet S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 22. P. 8260.

47. *Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 3649.
48. *Steenbock M., Klapper M., Pinhai N., Hubrich M.* // *Acta Polymerica*. 1996. V. 47. P. 276.
49. *Ansong O.E., Jansen S., Wei Y., Pomrink G., Li S., Patel A.* // *Polym. Int.* 2008. V. 57. P. 863.
50. *Ansong O.E., Jansen S., Wei Y., Pomrink G., Lu H., Patel A., Li S.* // *Polym. Int.* 2009. V. 58. P. 54.
51. *Ma Y., Loyns C., Price P., Chechik V.* // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9. № 15. P. 5573.
52. *Jianying H., Jian L., Minghua L., Lizong D., Yousi Z.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 5246.
53. *Shuying Z., Jian L., Wanli L., Mingfa Y., Jianying H., Yousi Z.* // *J. Xiamen University (Natural Science)* 2002. V. 41. № 4. P. 468.
54. *Malmstrom E., Miller R.D., Hawker C.J.* // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. № 45. P. 15225.
55. *Goto A., Tsuji Y., Fukuda T.* // *Chem. Lett.* 2000. № 8. P. 788.
56. *Butz S., Baethge H., Schmidt-Naake G.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1999. B. 270. № 4685. S. 42.
57. *Zhu Z., Shan G., Pan P.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 97995.
58. *Astolfi P., Greci L., Stipa P., Rizzoli C., Ysacco C., Rollet M., Autissier L., Tardy A., Guillaneuf Y., Gignes D.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 3694.
59. *Gignes D., Gaudel-Sirib A., Marque S.R.A., Bertin D., Tordo P., Astolfi P., Greci L., Rizzoli C.* // *Helv. Chim. Acta*. 2006. V. 89. P. 2312.
60. *Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В.* // *Докл. РАН.* 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
61. *Kolyakina E.V., Grishin D.F., Semenycheva L.L., Sazonova E.V.* // *Polymer Science B.* 2004. V. 46. № 1–2. P. 10.
62. *Grishin D.F., Semenycheva L.L., Kolyakina E.V.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2001. V. 74. № 3. P. 494.
63. *Zang L., Wong E.H.H., Barner-Kowollik C., Junkers T.* // *Polymer*. 2010. V. 51. № 17. P. 3821.
64. *Su J., Liu X., Li M., Zhang T., Cui Y.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2016. Article ID 6482050.
65. *Qiao X.G., Zhou Z., Pange X.C., Lansalota M., Bourgeat-Lamia E.* // *Polymer*. 2019. V. 172. P. 330.
66. *Schmidt A.C., Turgut H., Le D., Beloqui A., Delaittre G.* // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. P. 593.
67. *Maupu A., Kanawati Y., Métafiot A., Maric M.* // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1547.
68. *Guégain E., Michel J.-P., Boissenot T., Nicolas J.* // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 724.
69. *Cazotti J.C., Fritz A.T., Garcia-Valdez O., Smeets N.M.B., Dubé M.A., Cunningham M.F.* // *Carbohydr. Polymers*. 2020. V. 228. P. 115384.
70. *Wylie K.* // *MsD Thes.* Montréal: McGill Univ., 2016.
71. *Cherifi N., Khoukh A., Benaboura A., Billon L.* // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5249.