

УДК 541(127+64):547.39

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА МОНОМЕР ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Б. Р. Смирнов, А. П. Марченко, Г. В. Королев, И. М. Бельговский,  
Н. С. Ениколопян**

Исследовано новое явление в радикальной полимеризации — катализ реакции передачи цепи на мономер. На примере полимеризации метилметакрилата, инициированной азо-бис-изобутиронитрилом в присутствии кобальтового комплекса тетраметилового эфира гематопорфирина показано, что тетрапиррольный металло-комплекс регулирует молекулярную массу полимерных продуктов катализитическим путем.

Известные в настоящее время методы управления процессами радикально-цепной полимеризации основаны на введении в реакционную массу различных добавок (ингибиторов, замедлителей, передатчиков цепи), реагирующих с радикалом-носителем цепи в стехиометрическом соотношении, приблизительно равном единице. В этой связи актуальной проблемой для радикально-цепной полимеризации является поиск добавок, направляющих процесс по катализитическому механизму. Нам удалось обнаружить новое явление в радикальной полимеризации — катализ реакции передачи цепи на мономер [1, 2].

Катализ реакции передачи цепи на мономер обнаружен при полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной ДАК в присутствии тетрапиррольного металлокомплекса — тетраметилового эфира гематопорфирина кобальта (СоП). Полимеризация в присутствии СоП сопровождается образованием полимера с резко пониженной молекулярной массой по сравнению с ММ полимера, полученного в отсутствие металло-комплекса. При этом концентрация дополнительно образовавшихся макромолекул на несколько порядков выше концентраций введенных в систему СоП и инициатора [2]. Эти факты показывают, что СоП действует как катализатор, активируя реакцию передачи цепи на мономер.

Итак изучение порядка приведенной начальной скорости полимеризации  $w/[M]_0$  MMA по концентрации реагентов (калориметрическим методом) показывает, что порядок величины  $w/[M]_0$  по концентрации металло-комплекса практически равен нулю (рис. 1). При увеличении концентрации катализатора до  $6,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л скорость полимеризации уменьшается не более, чем на 20%, и далее остается неизменной при увеличении

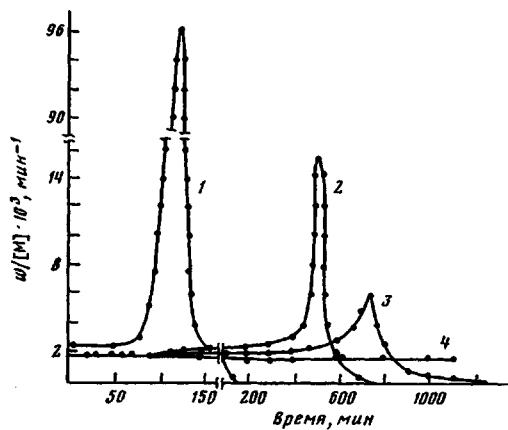


Рис. 1.

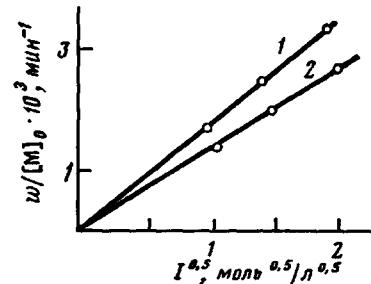


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации MMA от времени:  $[\text{СоП}] \cdot 10^4$ , моль/л: 1 — 0, 2 — 1,65; 3 — 3,3; 4 — 6,6,  $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ$ .

Рис. 2. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации MMA от концентрации инициатора:  $[\text{СоП}] \cdot 10^4$  моль/л: 1 — 0, 2 — 6,6.

концентрации СоП вплоть до  $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, когда достигается предельно возможная растворимость его в мономере. Порядок  $w/[M]_0$  по концентрации инициатора в присутствии СоП, как и в его отсутствие, сохраняется равным 0,5 (рис. 2).

В ходе полимеризации наблюдается уменьшение гель-эффекта и смещение его начала в сторону более высоких конверсий. Предельная конверсия с увеличением концентрации катализатора возрастает. При концентрации металлокомплекса  $6,6 \cdot 10^{-4}$  гель-эффект полностью вырождается, приведенная скорость полимеризации остается постоянной и равной начальной на протяжении почти всего процесса, а конверсия MMA достигает 100%. Подавление гель-эффекта с уменьшением степени полимеризации наблюдалось и раньше вне зависимости от того, за счет чего понижалась степень полимеризации: за счет увеличения концентрации инициатора [3] или за счет введения передатчиков цепи, например, меркаптанов [4]. Поэтому нет достаточных оснований связывать вырождение гель-эффекта со специфическим действием СоП. Этот факт может быть объяснен уменьшением ММ в присутствии катализатора передачи цепи.

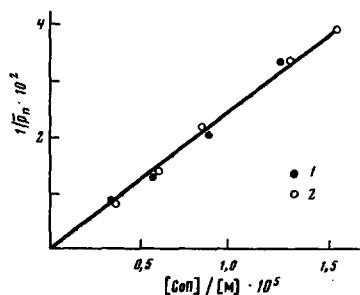


Рис. 3.

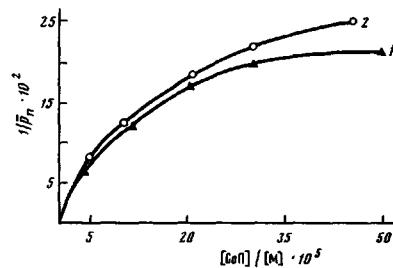


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость обратной среднечисленной степени полимеризации ПММА от концентрации металлокомплекса и мономера: 1 — полимеризация в массе, 2 — в растворителе;  $[ДАК]=2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ$ , конверсия 10%.

Рис. 4. Зависимость обратной среднечисленной степени полимеризации ПММА от обратной концентрации MMA в растворителе в присутствии СоП;  $[СоП] \cdot 10^4$  моль/л: 1 — 6,6; 2 — 3,5.

В процессе исследований установлено также, что ММР полимеров, полученных при 10%-ной конверсии MMA, имеют унимодальный характер, коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n=2$ , а зависимость среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от концентраций катализатора и мономера в интервале  $10^{-5}-10^{-4}$  для СоП и  $9,36-3$  моль/л для  $[M]$  подчиняется уравнению Майо (рис. 3)

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_{n_0}^{-1} + C_k [СоП]/[M], \quad (1)$$

где  $\bar{P}_{n_0}$  — среднечисленная степень полимеризации полимера в отсутствие СоП, а  $C_k$  — эффективная константа передачи цепи на катализаторе ( $\bar{P}_n$  определяли гель-хроматографическим методом).

Величины  $C_k$ , определенные из наклона аноморфозы уравнения (1) в интервале температур  $40-70^\circ$ , приведены в таблице. Можно видеть, что  $C_k$  не зависит от температуры. Обращает на себя внимание необычно высокая величина  $C_k$  по сравнению с константами передачи цепи для обычных (некаталитических) передатчиков цепи; величина  $C_k$  на 2—3 порядка превышает максимальные значения, известные для передатчиков цепи в радикальной полимеризации [5]. Если же сравнивать  $C_k$  с константой передачи цепи на мономер  $C_m$  для MMA, то различие будет еще более существенным:  $C_m=2-2,5 \cdot 10^{-5}$  [6]. Таким образом,  $C_k$  превышает  $C_m$  примерно на восемь десятичных порядков. Независимость  $C_k$  от температуры означает, что энергия активации катализитической реакции передачи цепи  $E_k$  равна энергии активации реакции роста цепи  $E_p$ ; величина последней составляет, согласно работе [7], 19,7 кДж/моль.

В интервале концентрации катализатора  $3 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-2}$  моль/л и мономера  $9,36-1$  ммоль/л зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $[СоП]:[M]$  имеет нелинейный характер (рис. 4). Однако если полимеризационную систему разбавлять инертным разбавителем (бензолом) так, чтобы отношение  $[СоП]:[M]$  было постоянно, то степень полимеризации остается неизменной (рис. 5). Это возможно только в том случае, если порядок  $\bar{P}_n$  по концентрации катализатора равен порядку по концентрации мономера с обратным знаком. Таким образом, наблюдаемое отклонение не связано с изменением эффективного порядка средней степени полимеризации по концентрациям мономера и катализатора передачи цепи. Обнаруженное отклонение зависимости  $1/\bar{P}_n$  —  $[СоП]:[M]$  от линейности можно объяснить в предположении, что константа передачи цепи зависит от степени полимери-

ции макрорадикалов. В этом случае в исследованном интервале  $\bar{P}_n$  от 40 до 3 эффективная «средняя» константа передачи цепи, определенная по уравнению Майо, изменяется от  $2,2 \cdot 10^3$  до  $0,58 \cdot 10^3$  (ее асимптотическое значение равно  $(2,4 \cdot 10^3)$ ). Кроме того, показатель полидисперсности изменяется от 2 до 1,15 (рис. 6, кривая 2). Расчетная зависимость  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  от  $\bar{P}_n$  (рассчитана и построена по формулам, приведенным в работе [8]), построенная в предположении независимости константы передачи цепи от степени полимеризации макрорадикала, изменяется в более узком интервале (рис. 6, кривая 1). По-видимому, уменьшение  $C_k$  на малых

**Зависимость  $\bar{P}_n$  от концентрации катализатора передачи цепи  
при различных температурах и величины  $C_k$ , рассчитанные по уравнению Майо  
(Полимеризация в блоке,  $[ДАК] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л)**

$T^\circ$	$[СоП] \cdot 10^4$ , моль/л	$\bar{P}_n$	$C_k$	$T^\circ$	$[СоП] \cdot 10^4$ , моль/л	$\bar{P}_n$	$C_k$
40	0,33	90,2	$2,42 \cdot 10^3$	60	0,33	116,0	$2,40 \cdot 10^3$
	0,66	51,0			0,66	60,6	
	0,99	37,0			1,32	32,0	
	1,32	31,0			1,58	27,7	
	1,58	25,6			1,98	21,2	
	1,98	22,0					
50	0,33	103,6	$2,41 \cdot 10^3$	70	0,33	76,0	$2,40 \cdot 10^3$
	0,66	64,0			0,66	55,8	
	0,99	47,0			0,99	38,0	
	1,32	39,0			1,32	31,2	
	1,58	34,0			1,58	25,0	
	1,98	28,0					

степенях полимеризации приводит к уменьшению в ММР полимера низкомолекулярных фракций и соответственно к понижению величины  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Впоследствии нам удалось подтвердить предположение о зависимости  $C_k$  от степени полимеризации макрорадикала путем анализа ММР продуктов; эти результаты будут опубликованы отдельно.

Как прямая, так и дифференциальная съемки спектров реакционной смеси в видимой области показали, что от начала и до конца полимеризации спектр СоП остается неизменным и полностью идентичным его спектру в MMA без инициатора. Этот факт свидетельствует о том, что передача цепи на металлокомплекс сопровождается быстрой регенерацией СоП и соответственно, что стационарная концентрация промежуточного продукта составляет малую долю (<1%) от введенного катализатора. После полного завершения полимериза-

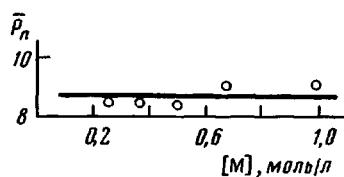


Рис. 5.

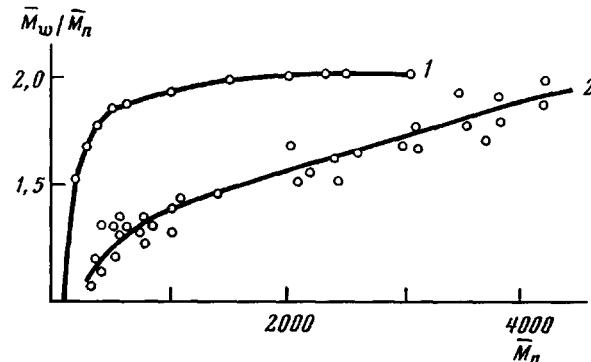


Рис. 6.

Рис. 5. Зависимость среднечисленной степени полимеризации ПММА от концентрации ММА в растворителе в присутствии СоП:  $[СоП] = 6,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[СоП] : [ММА] = \text{const}$ .

Рис. 6. Зависимость показателя полидисперсности олигомеров от среднечисленной степени полимеризации ПММА: 1 — расчетная кривая, 2 — экспериментальная.

ции катализатор можно выделить из полимера путем сорбции на силикагеле с последующей экстракцией его с силикагеля. Выделенный металлокомплекс проявляет те же свойства, что и исходный СоП. Например,  $\bar{P}_n$  ПММА, полученного при содержании регенерированного катализатора в массе мономера (содержащей

$\sim 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л ДАК)  $6,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л, составила 9,5, в то время как в присутствии исходного СоП в тех же условиях получается полимер с  $\bar{P}_n = 9$ .

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой стабильности катализатора в реакции передачи цепи на мономер. Кратность использования  $n$ , т.е. число актов передачи цепи, приходящееся на одну молекулу катализатора, можно оценить по формуле

$$n = \frac{1}{[\text{СоП}]_0} \int_{[\text{M}]_0}^{[\text{M}]} \frac{d[\text{M}]}{\bar{P}_n} \quad (2)$$

Подстановка  $\bar{P}_n$  из эмпирического уравнения (1) при  $\bar{P}_{n_0} \gg \bar{P}_n$  и интегрирование (2) дает

$$n = -C_k \ln(1-\alpha), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — конверсия мономера, %. При  $\alpha=99\%$   $n \approx 10^4$  (очевидно, что в области концентраций СоП, где зависимость Майо не выполняется, величина  $n$  будет несколько меньше). Однако расчет по формуле (3) дает лишь нижний предел кратности использования. Выше было отмечено, что катализатор можно регенерировать и использовать повторно. Спектр СоП остается практически неизменным по окончании процесса. Следовательно, расход СоП не превышает погрешности спектрофотометрии, составляющей  $\pm 1\%$ . Поэтому реальная величина  $n$  по крайней мере в 100 раз больше рассчитанной по уравнению (3), т.е. составляет не менее  $10^6$  актов передачи цепи на одну молекулу катализатора.

**Формально-кинетическое описание процесса.** С учетом всех вышеприведенных данных полимеризация в присутствии порфирина кобальта может быть удовлетворительно описана следующей простой кинетической схемой:



где I,  $r_i$  — инициатор и первичный радикал;  $\text{R}^\cdot$  и P — полимерные радикалы и молекулы со степенью полимеризации, соответствующей индексу;  $[\text{R}_m^\cdot \dots \text{СоП}]$  — активный интермедиат каталитического акта. Можно видеть, что эта схема включает кроме актов инициирования, роста и обрыва цепей акты передачи цепей на катализатор с образованием интермедиата и акты регенерации цепей. При обсчете схемы можно предположить, что в полимеризате быстро устанавливается квазистационарный режим по  $[\text{R}^\cdot]$  и вследствие регенерации катализатора — квазистационарный режим по концентрации интермедиата  $[\text{R}_m^\cdot \dots \text{СоП}]$ . При этих условиях

$$[\text{R}^\cdot] = \sqrt{w_i/k_0},$$

где  $w_i=k_i[\text{I}]$  — скорость инициирования. Соответственно стационарная концентрация катализатора будет равна

$$[\text{СоП}] = [\text{СоП}]_0 \frac{k_r[M]}{k_r[M] + k_s \sqrt{w_i/k_0}}$$

Отсюда получаем выражение для скорости полимеризации

$$w/[M] = k_p \sqrt{w_i/k_0}$$

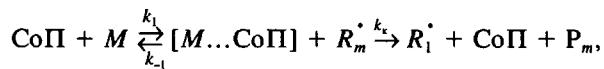
и для средней степени полимеризации

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_{n_0}^{-1} + C_k \frac{[\text{СоП}]}{[M]} \frac{k_r[M]}{k_r[M] + k_s \sqrt{w_i/k_0}}, \quad (4)$$

где  $C_k = k_s/k_p$ . В условиях быстрой регенерации катализатор, если  $k_s \sqrt{w_i/k_0} \ll k_r[M]$ , последнее уравнение переходит в уравнение Майо. Таким образом, эта схема не противоречит данным эксперимента при единственном предположении  $k_s \sqrt{w_i/k_0} \ll k_r[M]$  (предположение о квазистационарности  $[\text{R}^\cdot]$  очевидно). В исследованном случае  $k_s = k_p C_k = 1,42 \cdot 10^6$  л/моль·с ( $k_p = 5,73 \cdot 10^2$ ;  $k_0 = 2,4 \cdot 10^7$  л/моль·с [8];  $C_k = 2,4 \cdot 10^3$ ),  $w_i = 2 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с,

$[M]=9,36$  моль/л (блок). Соответственно предположение квазистационарности по  $[R_m]$ —СоП выполняется при  $k_r \gg 10^{-2}$  л/моль·с.

Однако приведенные кинетические данные допускают и иную интерпретацию, например в рамках катализитического механизма по Михаэлису—Ментен



в предположении квазистационарности по концентрации промежуточного комплекса катализатора с мономером  $[M\ldots\text{СоП}]$ . Расчет приводит к следующему выражению для его стационарной концентрации:

$$[M\ldots\text{СоП}] = \frac{[\text{СоП}]_0[M]_0}{\left(1/K + [M] + \frac{k_k}{k_1}\sqrt{w_i/k_0}\right)},$$

а обратная величина среднечисленной степени полимеризации равна

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_{n_0}^{-1} + C_k \frac{[\text{СоП}]_0}{\left(1/K + [M] + \frac{k_k}{k_1}\sqrt{w_i/k_0}\right)}, \quad (5)$$

где  $K$  — константа равновесия комплексообразования катализатора с мономером. Поскольку в условиях эксперимента  $\bar{P}_n$  практически не зависит от скорости инициирования (определенено нами в диапазоне концентраций ДАК  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  моль/л) уравнение (5) можно упростить, отбросив член, зависящий от  $w_i$ ,

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_{n_0}^{-1} + C_k \frac{[\text{СоП}]_0}{(1/K + [M])}$$

Это уравнение переходит в уравнение Майо в предположении предельного насыщения мономером ( $[M] \gg 1/K$ ), что возможно при величине  $K \gg 10^{-2}$  л/моль.

Представляло определенный интерес, исходя из вышеизложенных представлений о механизме катализа реакции передачи цепи на мономер, перевести реакцию в такой режим, где лимитирующей стадией была бы реакция регенерации цепи, т.е. реакция распада промежуточного интермедиата (в рамках первого из предложенных механизмов) или реакция образования комплекса (в рамках второго механизма). Как видно из уравнений (4) и (5), для достижения таких режимов необходимо увеличивать концентрацию инициатора и уменьшать концентрацию мономера. При этом как в первом, так и во втором случае следует ожидать изменения порядка степени полимеризации по концентрации мономера от первого к нулевому, и, кроме того, при протекании реакции по первому механизму должен наблюдаться индукционный период скорости полимеризации, соответствующий времени установления стационарности по активному интермедиату  $[R\ldots\text{СоП}]$ . Действительно, по первому механизму в начальный период все радикалы будут акцептироваться катализатором и он должен действовать как сильный ингибитор. При этом уравнение квазистационарности по  $[R^\cdot]$  будет иметь вид

$$\frac{d[R]}{dt} = w_i - k_k[\text{СоП}][R] + k_r[M]([\text{СоП}]_0 - [\text{СоП}]),$$

а расход катализатора будет равен скорости инициирования

$$d[\text{СоП}]/dt = -w_i$$

Соответственно концентрация радикалов выразится

$$[R^\cdot] = \frac{w_i(1 + k_r[M]t)}{k_k([\text{СоП}]_0 - w_i t)}$$

Режим «гибели» кинетических цепей на катализаторе будет продолжаться до тех пор, пока вследствие регенерации цепей по реакции (IV) не возрастет концентрация  $R^\cdot$  и существенным станет бимолекулярный обрыв цепей по реакции (V). При этом концентрация радикалов будет стремиться к предельному значению  $[R] = \sqrt{w_i/k_0}$ . Оценить длительность ожидаемого периода индукции  $t_n$  можно, приравнивая первую и вторую стационарные концентрации радикалов

$$\frac{w_i(1 + k_r[M]t)}{k_k([\text{СоП}]_0 - w_i t)} \approx \sqrt{w_i/k_0}$$

$$t_n = \frac{(k_k[\text{СоП}]_0/\sqrt{w_i k_0}) - 1}{k_r[M] + k_k\sqrt{w_i/k_0}}$$

Наши попытки обнаружить период индукции или изменение порядка степени полимеризации по мономеру оказались, однако, безуспешными. Увеличение концентрации катализатора до предела растворимости СоП  $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, понижение концентрации мономера до 1 моль/л и повышение концентрации до  $10^{-1}$  моль/л не привели к изменению формально-кинетических закономерностей процесса или к появлению индукционного периода длительностью  $> 10$  мин (более короткие периоды индукции не позволяли фиксировать инерционность метода). В итоге мы не смогли сделать выбор между предложенными схемами, нам удалось показать лишь, что в данном случае либо  $k > 60$  л/моль·с, либо  $K \ll 1$ . Очевидно, что реакционная способность интермедиата каталитической реакции слишком высока и его исследование требует специальных методов.

Катализаторы передачи цепи отличаются от традиционных передатчиков тем, что они не расходуются в ходе полимеризации и не входят в полимерную цепь (при использовании передатчиков цепи их фрагменты являются концевыми группами полученного полимера).

Передатчики цепи S расходуются в процессе полимеризации по закону

$$[S]/[S]_0 = ([M]/[M]_0)^{C_s}, \quad (6)$$

где  $C_s$  — константа передачи цепи. Очевидно, что при  $C_s \ll 1$  передатчик будет накапливаться к концу полимеризации и остатки его будут загрязнять полимер. Напротив, если  $C_s \gg 1$ , то передатчик израсходуется задолго до конца полимеризации и дальнейший процесс будет нерегулированным по молекулярной массе.

Для примера возьмем гипотетический случай передатчика цепи с константой передачи, равной катализитической, т.е.  $2,4 \cdot 10^3$ . Подставив эту величину в уравнение (6), получаем, что такой передатчик был бы израсходован при конверсии мономера 0,06%. Очевидно, что практическую ценность имеют лишь передатчики цепи с  $C_s \approx 1$ , которые расходуются синхронно с мономером. Далее  $C_s$  является температурно-зависимой величиной, и передатчик цепи, отвечающий при данной температуре условию  $C_s \approx 1$ , при других температурах не будет соответствовать этому условию. Катализаторы передачи цепи не имеют подобных ограничений. Однако они сохраняются до конца процесса полимеризации и окрашивают полимеры (коэффициент молярного поглощения порфиринов  $\sim 10^5$  л/моль·см). Вторым недостатком для практического применения является высокая стоимость порфиринов кобальта и сложность их синтеза. Эти обстоятельства делают нецелесообразным в настоящий момент применение порфиринов кобальта для технологических целей. Однако нет сомнений, что открытие нового явления — каталитической передачи цепи — будет стимулировать исследования в данной области, которые приведут как к рациональным приемам использования катализаторов, так и к получению новых более эффективных и дешевых катализаторов.

### Экспериментальная часть

MMA очищали с последующей форполимеризацией по методике [9]. Для проведения экспериментов мономер перемораживали на вакуумной установке из ампулы с форполимеризатом. Степень очистки MMA контролировали кинетически [10]. В качестве инициатора использовали ДАК, очищенный перекристаллизацией из насыщенного раствора этанола. Бензол очищали от тиофена концентрированной  $H_2SO_4$ , после промывки дистиллированной водой сушили над гидридом кальция и перегоняли, степень чистоты бензола также контролировали кинетически. Синтез СоП<sup>1</sup> осуществляли, исходя из дефибриллированной крови (гемина) по следующей методике: 5 г гемина выдерживали в течение 4 сут в 150 мл уксусной кислоты, насыщенной  $NH_4Cl$  ( $d=1,45$ ), затем упаривали досуха в вакууме при  $50^\circ$ . Остаток заливали 100 мл метанола и перемешивали сутки при комнатной температуре, затем к раствору приливали 150 мл воды и нейтрализовали его раствором  $CH_3COONa$  до  $pH=7$ , выпавший осадок отфильтровывали. Далее осадок растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке (4×30) см с  $Al_2O_3$  второй степени активности. При этом выделяли 4,6 г (92%) тетраметилового эфира гематопорфирина-IX с т. пл.  $110^\circ$  (из эфира — гептана). Видимый спектр в хлороформе характеризуется  $\lambda_{\text{макс}}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) = 403 (156,5); 500 (9,25); 534 (6,91); 569 (5,03); 623 нм (3,45). Кобальтовый комплекс получали путем нагревания порфирина с ацетатом кобальта при  $50-70^\circ$ . При этом практически весь порфирин металлизируется (степень чистоты контролировали тонкослойной хроматографией). Полимеризацию MMA проводили в вакуумированных ампулах (до  $10^{-3}$  тор). Скорость полимеризации измеряли калориметрическим методом на изотермическом калориметре ДАК 1 : 1. ММ полимеров определяли на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» (модель 200). Спектр катализатора снимали на спектрофотометре «Спекорд» (ГДР). Регенерацию катализатора проводили на силикагеле марки КСК, прокаленном до  $120^\circ$ , используя бензольные растворы полимеров (эффективность отделения катализатора резко уменьшается, если очищенный по стандартным методикам силикагель прокалить при температурах выше  $120^\circ$ ); сорбированный на силикагеле порфирина кобальта элюировали ацетоном и далее раствор упаривали при комнатной температуре.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию

11 II 1980

<sup>1</sup> Авторы благодарят Г.В. Кириллову и Г.В. Пономарева за синтез СоП, проведенный специально для этой работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 664434 (СССР). Способ получения полимеров, плеиномеров и олигомеров / Ениколопян Н. С., Королев Г. В., Марченко А. П., Пономарев Г. В., Смирнов Б. Р., Титов В. И. — Опубл. в Б. И. 1980, № 7.
2. Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Катализ реакции передачи цепи на мономер в радикальной полимеризации. — Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
3. Гладышев Г. П., Попов В. А. Полимеризация при высоких степенях превращения. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 24.
4. Рябов А. В., Смирнова Л. А., Панова Г. Д., Солдатов В. М., Рудин А. П. Кинетика полимеризации метакрилатов в присутствии передатчиков цепи. — Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 29.
5. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.—Л.: Химия, 1965, с. 230.
6. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. New York—London—Sydney: Interscience Publ., 1965, p. 11.
7. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 77.
8. Бэмфорд К., Барб У., Джэнкинс А., Оньюн П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 304.
9. Bamford C. H., Morris P. R. The Oxidative Polymerization of Methyl Methacrylate. — Makromolek. Chem., 1965, v. 87, № 7, p. 73.
10. Смирнов Б. Р. Некоторые особенности механизма трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов на глубоких стадиях превращения: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1967, 70 с.

## Г. В. Королев, А. П. Марченко

**Комментарий к статье “Кинетическое исследование катализа реакции передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации метилметакрилата”.**  
**Б.Р. Смирнов, А.П. Марченко, Г.В. Королев, И.М. Бельговский, Н.С. Ениколопян //**  
**Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1042.**

Почти два десятилетия, прошедшие с момента опубликования данной работы, оказались периодом бурного развития ее основополагающих идей как в теоретическом, так и в практическом аспектах. Это развитие протекало в двух направлениях.

1. Катализ передачи цепи. Авторами статьи, а также устремившимися по этому пути зарубежными последователями были предложены новые катализитические системы, заменившие дорогостоящие порфирины кобальта на их синтетические аналоги — фталоцианины, глиоксимины, основания Шиффа. Разработаны способы многократного использования катализаторов путем проведения полимеризации в эмульсионном режиме [1]. Число публикаций и патентов (отечественных и зарубежных) резко возросло. Образующиеся олигомеры в отличие от получаемых на тривиальных передатчиках цепи не содержат концевых групп, включающих серосодержащие или хлорсодержащие фрагменты. Концевые атомные группы олигомеров (двойные связи) оказались реакционноспособными, пригодными для радикальной сополимеризации; на их основе получают привитые сополимеры. Последняя работа по катализу передачи цепи опубликована нами совместно с канадскими коллегами в 1997 г. [2].

2. “Живая” радикальная полимеризация. Более затейливо развивалось другое направление, зарождение которого в немалой степени обязано данной работе. Речь идет об осуществлении радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей со всеми вытекающими последствиями, аналогичными знаменитым

“живым” цепям, в области анионной полимеризации. Это направление, питаемое вначале лишь подходами типа идей об инифертерах [3], развивалось медленно и неуверенно. Мощным толчком его дальнейшего развития послужило обнаружение в нашей работе факта временного захвата растущего полимерного радикала тетрапиррольным металлокомплексом (cobальтпорфирином) с последующей регенерацией, сформулированные затем представления [4] об обратимом ингибиовании (в том числе количественная теория) и распространение их на другие акцепторы растущих полимерных цепей, включая иминооксильные стабильные свободные радикалы. Результаты кинетических расчетов критериальных условий, обеспечивающих режим “живой” радикальной полимеризации, опубликованные одним из авторов в 1990 г. [5], послужили серьезной предпосылкой для реализации зарубежными исследователями режима “живых” цепей в 1993 г. с применением иминооксильного варианта [6], и в 1994 г. – варианта с использованием обратимого ингибиования на кобальтпорфиринах [7].

В последующие годы разразился настоящий бум в области исследований “живой” радикальной полимеризации (в 1997–1998 гг. частота публикаций составляла ~10 статей в месяц!), при этом интерпретация результатов была основана исключительно на механизме обратимого ингибиования.

В настоящее время авторы статьи (за исключением безвременно ушедших Б.Р. Смирнова, И.М. Бельговского и Н.С. Ениколопяна) в стремлении обрасти конкурентоспособную нишу в бурно развивающейся

направлении “живой” радикальной полимеризации сосредоточили свои усилия на продвижении этого направления в область трехмерной полимеризации насыщенных олигомеров (олигоэфиракрилаты и др.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis T.P., Haddleton D.M., Richards S.N.* // *J. Macromol. Sci. C.* 1994. V. 34. P. 274.
2. *Marchenko A., Bremner T., O'Driscoll K.F.* // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. № 5. P. 713.
3. *Otsu T., Yoshida M.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1982. V. 3. № 2. P. 127.
4. Порфирины: Спектроскопия. Электрохимия. Применение / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. С. 290.
5. *Смирнов Б.Р.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
6. *Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.K., Hamer G.K.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 11. P. 2987.
7. *Wayland B.B., Roszmk G., Mukerjee Sh.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 7943.