

# Высокомолекулярные соединения

## Серия С\*

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2005, том 47, № 7, с. 1241–1301

УДК 541.64.942.952

### МЕХАНИЗМЫ “ЖИВУЩЕЙ” ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. В. Якиманский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Происходящее в настоящее время бурное развитие синтетической полимерной химии стало возможным благодаря широкому внедрению в практику методов “живущей” полимеризации. “Живущая” анионная полимеризация была открыта М. Шварцем в 50-х годах XX века для неполярных виниловых мономеров (бутадиена и стирола), а затем реализована и для полярных виниловых мономеров (акрилонитрила, акрилатов, метакрилатов и т.д.). Впоследствии были найдены и способы “оживления”, т.е. подавления процессов обрыва и передачи цепи, как для катионной (Савамото, Кеннеди и др.), так и для радикальной полимеризации (Матиашевский и др.). Общим принципом в этих случаях является повышение “живучести” активных центров за счет понижения их реакционной способности путем обратимого превращения в так называемую “спящую” форму. Примерами таких “живущих” процессов являются катионная полимеризация в присутствии электронодоноров, радикальная полимеризация в присутствии стабильных противорадикалов, радикальная полимеризация с переносом атома, радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи путем присоединения и фрагментации. В обзоре рассмотрены общие принципы и закономерности “живущих” полимеризационных процессов и современное состояние исследований в этой области с акцентом на кинетику и механизм указанных процессов в их связи с оптимизацией и регулированием молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров. Выполнен анализ работ, посвященных изучению реакционной способности различных форм активных центров (ассоциаты, контактные и разделенные ионные пары, поляризованные ионные связи, свободные ионы и радикалы) и поиску путей, позволяющих реализовать быстрый обмен между всеми активными и “спящими” формами, необходимый для успешного контроля роста цепи.

#### Содержание

1. Введение
2. Общие признаки и закономерности “живущей” полимеризации
3. “Живущая” анионная полимеризация
  - 3.1. Ассоциация металлоорганических инициаторов
  - 3.2. Структура и типы активных центров
  - 3.3. Полимеризация неполярных мономеров

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Ведущие научные школы” (проект НШ-1824.2003.3).

E-mail: yak@hq.macro.ru (Якиманский Александр Вадимович).

\* Редакторы: Э.Ф. Олейник, Ю.Б. Монаков.

- 3.3.1. Полимеризация стирола с противоионами щелочных металлов
- 3.3.2. Полимеризация стирола с противоионами щелочноземельных металлов
- 3.3.3. Полимеризация стирола под действием биметаллических инициирующих систем
- 3.3.4. Кинетика полимеризации диеновых мономеров
- 3.3.5. Полимеризация диенов под действием биметаллических инициирующих систем
- 3.3.6. Новые инициаторы анионной полимеризации неполярных мономеров

#### 3.4. Анионная полимеризация полярных мономеров

- 3.4.1. Побочные реакции при полимеризации (мет)акриловых производных
- 3.4.2. Влияние природы инициатора, противоиона, растворителя и температуры на полимеризацию полярных мономеров
- 3.4.3. Влияние ассоциации активных центров на скорость полимеризации
- 3.4.4. Полимеризация полярных мономеров в присутствии  $\sigma$ -лигандов
- 3.4.5. Полимеризация полярных мономеров в присутствии  $\mu$ -лигандов
- 3.4.6. Полимеризация полярных мономеров в присутствии  $\sigma,\mu$ -лигандов
- 3.4.7. Полимеризация в присутствии неметаллических противоионов

#### 4. “Живущая” катионная полимеризация

- 4.1. Полимеризация на поляризованной ковалентной связи
- 4.2. Полимеризация в присутствии электронодоноров
- 4.3. Особенности кинетики и молекулярно-массовых характеристик при контролируемой катионной полимеризации
- 4.4. Новые “живущие” катионные системы

#### 5. “Живущая” радикальная полимеризация

- 5.1. Фундаментальные аспекты “живущей” радикальной полимеризации
- 5.2. Классификация механизмов “живущей” радикальной полимеризации
- 5.3. Кинетика и полидисперсность в процессах “живущей” радикальной полимеризации
  - 5.3.1. Полимеризация с обратимой диссоциацией и рекомбинацией
  - 5.3.2. Полимеризация с обратимым переносом атома
  - 5.3.3. Полимеризация с вырожденной передачей цепи
- 5.4. “Живущая” радикальная полимеризация с диссоциацией и рекомбинацией
  - 5.4.1. Полимеризация стирола с участием нитроксильных радикалов
  - 5.4.2. Полимеризация (мет)акрилатов с участием нитроксильных радикалов
  - 5.4.3. Новые медиаторы “живущей” радикальной полимеризации
- 5.5. “Живущая” радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP)
  - 5.5.1. Кинетика ATRP, катализируемой комплексами Cu(I)
  - 5.5.2. Роль различных компонентов в ATRP
- 5.6. “Живущая” радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи
  - 5.6.1. Полимеризация с участием соединений R-I в качестве агентов передачи цепи
  - 5.6.2. Полимеризация по механизму обратимого присоединения–фрагментации (RAFT)

#### 6. Заключение

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие М. Шварцем в 1956 году явления бе-зобрывной (или "живущей") анионной полимеризации неполярных виниловых мономеров, бутадиена и стирола [1, 2], знаменовало собой принципиально новый этап развития синтетической химии полимеров. Благодаря этому открытию стало возможным получение блок-сополимеров и привитых сополимеров сложной архитектуры с контролируемыми и узкодисперсными молекулярно-массовыми характеристиками [3–8]. Тогда же были сформулированы необходимые условия и общие закономерности "живущей" полимеризации, а также способы экспериментального доказательства "живущего" характера полимеризационного процесса.

Со времени открытия Шварца обнаружен целый ряд других механизмов "живущих" полимеризаций, включая катионную [7, 9–11], радикальную [12, 13], ионно-координационную [14, 15], полимеризацию с раскрытием цикла [6, 16–18] и полимеризацию с переносом группы [5, 19–21]. Кроме этого, в литературе обсуждается степень "живучести" активных центров (включая истинно "живущие" [5, 11], квазиживущие [22], псевдо-живущие [12, 23], бессмертные [24]) и описаны способы ее повышения [25]. Механизмы "живущих" полимеризационных процессов отличаются большим разнообразием, и их специфика определяется главным образом природой активных центров (свободные радикалы, ионы, ионные пары и т.д.). Несмотря на это, современные подходы в анионной, катионной и радикальной полимеризации в значительной степени основаны на общих идеях повышения "живучести" активных центров за счет некоторого понижения их реакционной способности. Поэтому целесообразным и актуальным представляется сравнительный анализ современного состояния и текущих проблем в области исследований "живущих" полимеризационных процессов, протекающих по анионному, катионному и радикальному механизмам. С целью придания такому анализу большей самосогласованности мы сосредоточим свое внимание на виниловых мономерах, которые в зависимости от структуры заместителей при двойной связи могут полимеризоваться по одному, двум или всем трем из указанных выше механизмов. За рамками рассмотрения остаются ионно-координационная полимеризация на катализаторах Циглера–Натта

[26], полимеризация циклических мономеров, включая метатезисную полимеризацию циклоолефинов [27], а также полимеризация олефинов на металлоценовых катализаторах [28, 29] и других комплексах переходных металлов [30].

## 2. ОБЩИЕ ПРИЗНАКИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ "ЖИВУЩЕЙ" ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

По определению "живущей" полимеризацией называют такой полимеризационный процесс, при котором отсутствуют необратимые реакции обрыва и передачи цепи [1, 2, 31]. Согласно современным представлениям, выделяют ряд экспериментальных критериев "живущих" полимеризационных процессов [8, 31].

**I. Полимеризация проходит до полного исчерпания мономера, и добавление новой порции мономера приводит к продолжению полимеризации.** Для проверки выполнения этого критерия необходимо определить ММ и ММР до и после введения второй порции мономера (того же самого или другого) с использованием, например, ГПХ. Если полимеризация является "живущей", то после полимеризации второй порции мономера ММ всех полимерных цепей возрастет, и метод ГПХ не зарегистрирует наличия полимерных цепей, совпадающих по ММ с продуктом первой стадии (в этом случае при последовательной полимеризации разных мономеров образуются блок-сополимеры). Реакции как обрыва, так и передачи цепи приводят к образованию "мертвых" цепей, ММ которых не возрастает после добавления второй порции мономера. Поэтому данный критерий "живущего" характера полимеризации является необходимым и достаточным [2, 8, 11].

**II. Среднечисленная молекулярная масса  $M_n$  и среднечисленная степень полимеризации  $X_n$  линейно зависят от степени превращения мономера  $x$ :**

$$M_n = M_1 X_n = M_1 \frac{([M]_0 - [M]_t)}{[I]_0} = M_1 \frac{[M]_0}{[I]_0} x, \quad (1)$$

где  $M_1$  – молекулярная масса мономерного звена,  $[M]_0$ ,  $[M]_t$  – концентрация мономера в начальный момент времени и ко времени  $t$  соответственно,  $[I]_0$  – начальная концентрация инициатора.

Необходимо отметить, что уравнение (1) может строго выполняться только при условии до-

статочно быстрого (“мгновенного”) инициирования. При этом число цепей  $n$  постоянно и не зависит от  $x$ . Указанный критерий является необходимым, но не достаточным, поскольку его выполнение гарантирует только отсутствие реакций передачи цепи, вследствие которых ММ становится меньше теоретической, рассчитанной по уравнению (1), а также сопровождаемых сшивкой макромолекул реакций бимолекулярного обрыва [8, 32, 33]. Последние могут происходить в процессах контролируемой радикальной полимеризации и приводят к увеличению ММ по сравнению с теоретической. Реакции мономолекулярного обрыва не изменяют общее число цепей и, следовательно, среднечисленные молекулярно-массовые характеристики.

### III. Кинетика роста цепи описывается уравнением первого порядка

$$\frac{d[M]_t}{dt} = -k'[M]_t = -k_p[P^*][M]_t, \quad (2)$$

что при “мгновенном” инициировании и в отсутствие реакций обрыва, когда концентрация активных центров  $[P^*]$  постоянна во времени, приводит к следующей зависимости:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k't = k_p[P^*]t, \quad (3)$$

где  $k_p$  – константа скорости роста.

Таким образом, линейная зависимость  $\ln([M]_0/[M]_t)$  от времени гарантирует отсутствие процессов обрыва цепи. Это, однако, не означает отсутствия реакций передачи цепи, так как последние не нарушают условия постоянства  $[P^*]$ .

Комбинация уравнений (1) (отсутствие передачи цепи) и (3) (отсутствие обрыва цепи) приводит (при условии  $[P^*] = [I]_0$ , справедливом при полном инициировании) к уравнению

$$\ln \left( 1 - \frac{[I]_0}{[M]_0} X_n \right) = -k_p[I]_0 t, \quad (4)$$

выполнение которого также позволяет установить “живущий” характер полимеризации.

Классическое определение “живущей” полимеризации [1, 2] требует неограниченно долгого времени жизни всех активных центров. Для практического использования преимуществ “живу-

щих” полимеризационных процессов достаточно сохранения активности центров роста в течение времени синтеза блок-сополимера заданного строения, т.е. в течение ряда последовательных стадий полимеризаций одного или нескольких мономеров (подобные процессы также часто называются “живущими” [11]). Однако этого недостаточно для синтеза полимеров и сополимеров с заданной молекулярной массой и низкой полидисперсностью [5]. Для полимеризационных процессов, которые называются контролируемыми [31], должен также выполняться следующий критерий.

**IV. Синтезированные полимеры имеют унимодальные узкие ММР. Для достаточно высокомолекулярных полимеров выполняется соотношение, характеризующее распределение Пуассона**

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{1}{X_n} \quad (5)$$

При этом невозможно точно определить предельно высокое значение  $X_w/X_n$  для “узкого” ММР. Это зависит от условий конкретной синтетической задачи. Для анионной полимеризации условно принято считать узкими ММР с  $X_w/X_n \leq 1.1$ , тогда как для катионных и радикальных процессов пороговое значение составляет 1.2–1.3 [31].

Данный критерий является более строгим, чем достаточные условия реализации “живущей” полимеризации, поскольку требует не только отсутствия реакций обрыва и передачи цепи, но еще и приведенных ниже условий [31, 34–36].

1. Рост каждой полимерной цепи происходит только путем последовательного присоединения мономера к активной концевой группе, т.е. отсутствуют реакции сшивки цепей.

2. Все полимерные цепи имеют равные константы скорости роста. Выполнение этого условия гарантируется наличием только одного типа активных центров (по одному на каждую цепь), характеризующихся одинаковой реакционной способностью по отношению к мономеру в течение всего времени полимеризации. Если имеется более одного типа активных центров, рост цепи на которых характеризуется существенно различными величинами  $k_p$ , то равномерный рост всех цепей возможен только при наличии процесса взаимопревращений (обмена) всех форм актив-

ных центров, скорость которого существенно превосходит скорость роста цепи. В противном случае наблюдается уширение ММР, что часто используют для определения констант равновесия между разными формами активных центров (ковалентные соединения, контактные и сольватно-разделенные ионные пары, свободные ионы и радикалы) и констант скоростей роста на этих активных центрах [37–39].

3. Инициирование должно быть достаточно быстрым, т.е. константа скорости инициирования  $k_i \geq k_p$ , а время смешения реагентов должно быть пренебрежимо мало по сравнению с временем протекания полимеризации [31]. В этом случае все активные центры возникают “мгновенно” в момент начала полимеризации и растут в течение одного и того же промежутка времени. Чем до больших степеней превращения успевает дойти полимеризация в промежутке времени между инициированием первой и последней цепей, тем выше полидисперсность получаемого полимера [40]. Поэтому относительно высокая полидисперсность может быть следствием недостаточной активности инициатора [41].

4. Рост цепи должен быть необратимым, т.е. скорость деполимеризации пренебрежимо мала. Так, при полимеризации мономеров с достижимой предельной температурой полимеризации с течением времени наблюдается возрастание индекса полидисперсности (вплоть до  $X_w/X_n = 2$ ), хотя реакции обрыва и передачи цепи отсутствуют; поэтому, согласно классическому определению, полимеризация классифицируется как “живущая” [34]. Однако, согласно классификации других авторов [8, 11, 33] такая полимеризация не отвечает приведенному выше критерию I, поскольку не происходит полной конверсии мономера, и, значит, не может быть отнесена к “истинно живущей”. Кинетика такой равновесной полимеризации имеет так называемый псевдопервый порядок и описывается уравнением

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_t - [M]_e} = k_p[P^*]t, \quad (6)$$

где  $[M]_e$  – равновесная концентрация мономера.

Таким образом, даже если полимеризация является “живущей”, невыполнение одного из условий приводит к уширению ММР по сравнению с уравнением (5), а широкое ММР не обязательно

означает, что полимеризация не была “живущей” [8, 36]. С другой стороны, при выполнении указанных условий узкие ММР могут быть получены и в результате обрывной полимеризации, если все цепи претерпевают быстрый и “одновременный” обрыв через непродолжительное время после инициирования, пока реакции обрыва и передачи цепи еще не успели привести к уширению ММР [42]. Кроме того, необходимо иметь в виду, что возможны случаи, когда даже бимодальные и trimодальные ММР дают близкие к единице значения индекса полидисперсности [32].

Наконец, следует подчеркнуть, что, хотя впервые примененный Шварцем для анионных процессов классический критерий классификации полимеризации как “живущей” требует полного отсутствия реакций обрыва и передачи цепи [1, 2, 36], развитие методов “живущей” катионной и радикальной полимеризации основано на концепциях обратимого обрыва и обратимой передачи цепи [32].

### 3. “ЖИВУЩАЯ” АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

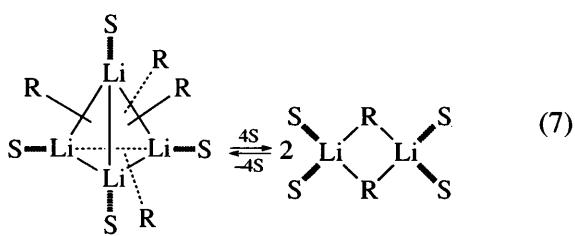
Скорость роста цепи и структура образующихся при анионной полимеризации полимеров зависит как от реакционной способности мономеров, так и от силы и характера взаимодействия между активным анионным центром растущей цепи и противоионом. Хотя в настоящем обзоре будут рассмотрены некоторые примеры “живущей” анионной полимеризации с неметаллическими противоионами, чаще всего, противоионами являются катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Соответственно инициаторами выступают либо сами эти металлы, либо их органические производные, главным образом алкилы и аллоксиды. В этом случае механизм полимеризации в неполярных растворителях осложняется явлениями ассоциации инициаторов и активных центров, а в полярных средах – наличием нескольких типов активных центров с различной степенью ионности [8].

#### 3.1. Ассоциация металлоорганических инициаторов

Ассоциацию металлоорганических инициаторов в углеводородных растворителях изучали в основном на примере литийорганических произ-

водных, которые лучше растворимы в неполярных средах [8, 43, 44]. В неполярных растворителях (бензол, циклогексан и т.д.) соединения  $RLi$  с алифатическим радикалом  $R$  присутствуют в виде тетramerов или гексамеров. Было показано, что степень ассоциации соединений  $RLi$  уменьшается с ростом стерической затрудненности алкильной группы  $R$ , с увеличением степени делокализации заряда в карбанионе  $R^-$ , а также при замене алифатического растворителя на ароматический, при понижении концентрации и при повышении температуры [8, 44].

В полярных растворителях или при добавлении в неполярный растворитель электронодонорных агентов (оснований Льюиса), таких как тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), ТГФ и т.д., средняя степень ассоциации литийорганических соединений понижается до 1–2, хотя в менее сольватирующих средах (например, в диэтиловом эфире) может оставаться высокой [8]. При этом с понижением температуры наблюдается уменьшение степени ассоциации [45–47], а не ее увеличение как в неполярных средах [48]. Причиной такого различия является следующее: диссоциация ассоциатов эндотермична в неполярных растворителях и экзотермична в полярных [45, 47, 49, 50], что связано с вовлечением дополнительных молекул растворителя  $S$  в сольватацию ионов лития в результате реакции диссоциации, например:



### 3.2. Структура и типы активных центров

В неполярных растворителях анионный активный центр сильно взаимодействует с противоионом, образуя с ним связи различной степени ионности в зависимости от электронной структуры аниона и природы противоиона. В полярных средах с высокой сольватирующей способностью взаимодействие анионного активного центра с противоионом значительно ослабляется вследствие как уменьшения энергии их кулоновского притяжения, так и специфической сольватации

противокатиона электронодонорными молекулами растворителя, понижающей его электрофильность, т.е. сродство к анионному центру. В зависимости от концентрации в среде электронодонорных молекул и их сольватирующей способности анионный активный центр и противоион могут образовывать несколько типов так называемых ионных пар [8, 51–53]. Как отмечает Szwarc [51–53], ионные пары – это наиболее общий тип анионных активных центров, поскольку они способны как диссоциировать на свободные ионы, так и образовывать многообразные по структуре ассоциаты. В наиболее общей классификации обычно различают контактные и разделенные [8] (или “тесные” и “свободные” [51–54]) ионные пары.

Кинетика полимеризации осложняется участием нескольких типов активных центров, рост цепи на каждом из которых характеризуется своим специфическим значением константы скорости. Для определения констант скорости роста цепи на ионных парах  $k_{\pm}$  и на свободных анионах  $k_-$  необходимо знать концентрации ионных пар  $[P^{\pm}]$  и свободных анионов  $[P^-]$ , находящихся в равновесии, положение которого определяется константой электролитической диссоциации ионных пар  $K_{dis}$  [51]:

$$K_{dis} = \frac{[P^-]^2}{[P^{\pm}]} \quad (8)$$

$$[P^*] = [P^{\pm}] + [P^-], \quad (9)$$

причем  $[P^-] < [P^{\pm}]$  при  $[P^*] > K_{dis}$  и  $[P^-] \gg [P^{\pm}]$  при  $[P^*] \ll K_{dis}$  [51]. Выражение для константы скорости роста  $k_p$  имеет следующий вид:

$$k_p = \alpha k_- + (1 - \alpha) k_{\pm} \quad (10)$$

(степень диссоциации ионных пар  $\alpha = [P^-]/[P^*]$ ). Обычно  $k_- \gg k_{\pm}$ , поэтому величина  $k_p$  повышается с разбавлением, т.е. с падением  $[P^*]$  [55]. Группами Шварца [56] и Шульца [57] было одновременно установлено, что  $k_p$  линейно возрастает с  $[P^*]^{-1/2}$ :

$$k_p = k_{\pm} + k_- \sqrt{\frac{K_{dis}}{[P^*]}} \quad (11)$$

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_{dis}}{[P^*]} \quad (12)$$

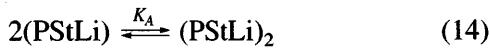
По наклону линейной зависимости (11), равному  $(K_{dis})^{1/2}k_a$ , можно найти  $k_a$ , если  $K_{dis}$  известна из кондуктометрических данных [51]. Из температурной зависимости  $K_{dis}$  можно определить расстояние  $a$  между ионами в ионной паре, используя уравнение Фуосса [58]

$$K_{dis} = \frac{3000}{4\pi N_A a^3} \exp\left(\frac{-e^2}{a\epsilon kT}\right), \quad (13)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

### 3.3. Полимеризация неполярных мономеров

**3.3.1. Полимеризация стирола с противоионами щелочных металлов.** Механизм анионной полимеризации стирола и его производных в присутствии щелочных противоионов  $Mt^+$ , впервые исследованный Worsfold и Bywater в 1960 г. [59], к настоящему времени детально изучен [43, 53, 60]. В углеводородной среде при  $Mt = Li$  неассоциированные ионные пары ( $PStLi$ ) находятся в равновесии с преобладающими димерными ассоциатами  $(PStLi)_2$ , положение которого определяется константой ассоциации  $K_A$ :



$$K_A = \frac{[(PStLi)_2]}{[PStLi]^2} \quad (15)$$

$$[P^*] = 2[(PStLi)_2] + [PStLi] \quad (16)$$

При этом рост цепи происходит преимущественно на неассоциированных ионных парах, т.е.,  $k_a[(PStLi)_2] \ll k_{\pm}[PStLi]$  ( $k_a$  и  $k_{\pm}$  – константы скорости роста на ассоциированных и неассоциированных ионных парах соответственно). В данном случае уравнение общего вида

$$k_p = \alpha k_{\pm} + \frac{1-\alpha}{2} k_a \quad (17)$$

преобразуется следующим образом:

$$k_p = \alpha k_{\pm} = k_{\pm} \frac{\sqrt{1 + 8K_A[P^*]} - 1}{4K_A[P^*]} \quad (18)$$

Так как в неполярной среде  $[(PStLi)_2] \gg [PStLi]$ , т.е. наблюдается сильная ассоциация активных центров ( $K_A[P^*] \gg 1$ ), из уравнения (18) можно по-

лучить выражение для константы первого порядка  $k'$

$$k' = k_p[P^*] = \frac{k_{\pm}}{\sqrt{2K_A}} [P^*]^{1/2}, \quad (19)$$

т.е.  $\lg k'$  линейно зависит от  $\lg [P^*]$ , и полимеризация имеет порядок 0.5 по  $[P^*]$ .

Эта зависимость искривляется в более общем случае, когда величиной  $[PStLi]$  нельзя пренебречь по сравнению с  $[(PStLi)_2]$ . Такая ситуация наблюдается при полимеризации *o*-метоксистирола, благодаря тому, что внутримолекулярная сольватация ионов лития метоксигруппами приводит к заметному возрастанию  $[PStLi]$  [61]. Несмотря на то, что эта нелинейная зависимость  $\lg k'$  от  $\lg [P^*]$  может быть с достаточным высокой степенью точности аппроксимирована прямой линией [62], подобное представление неуместно, поскольку коэффициенты указанной линейной регрессии лишены физического смысла [60]. В данном случае для определения величин  $k_p$  и  $K_A$  необходимо использовать линейную зависимость  $[P^*]/k'$  от  $k'$  [43]:

$$\frac{[P^*]}{k'} = \frac{1}{k_p} + \frac{2K_A}{k_p^2} k' \quad (20)$$

В неполярной среде величина  $K_A$  для  $PStMt$  велика при  $Mt = Li$  ( $K_A \geq 10^7$  л/моль), но уменьшается с ростом радиуса противоиона  $Mt^+$ . При  $Mt = Rb$ ,  $Cs$  ассоциация практически отсутствует в области  $[P^*] < 10^{-3}$  моль/л [43]. Тогда  $K_A[P^*] \ll 1$  (слабая ассоциация), и из уравнения (18) следует, что  $k_p = k_{\pm}$ , т.е. полимеризация имеет первый порядок по  $[P^*]$ :

$$k' = k_{\pm}[P^*] \quad (21)$$

При  $Mt = K$  порядок полимеризации по  $[P^*]$  изменяется от 1 при низких значениях  $[P^*]$  до 0.5 при высоких  $[P^*]$ . Поэтому величины  $k_p$  и  $K_A$  определяются из уравнения (20).

Суммарная скорость процесса, характеризуемая константой первого порядка  $k'$ , повышается с ростом радиуса противоиона. Так, в случае полимеризации стирола при 30°C в бензole  $k'/[P^*]^{1/2} = k_{\pm}/(2K_A)^{1/2} = 0.0155$  и  $0.17$  (л/моль) $^{1/2}/c$  для  $Mt = Li$  [8, 59] и  $Na$  [8, 63] соответственно. Что касается константы скорости роста  $k_p$ , то она весьма незна-

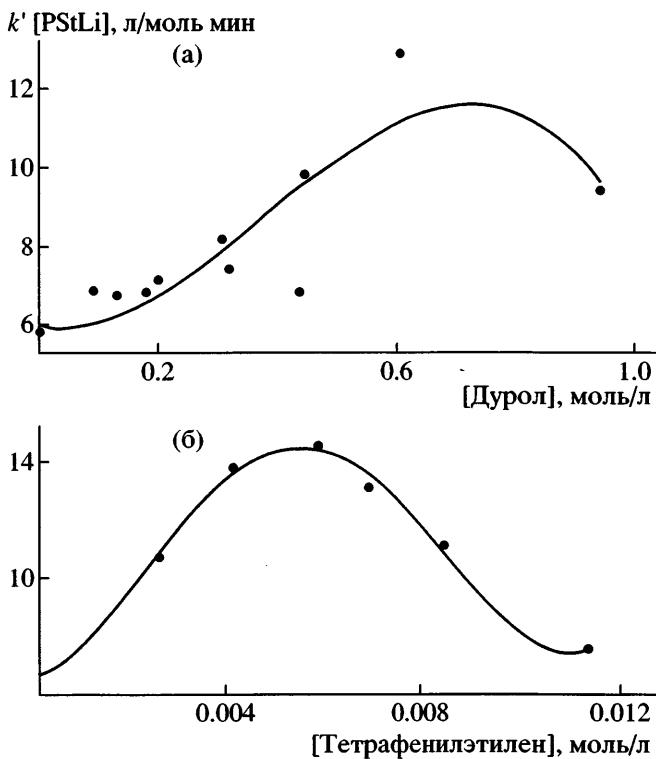


Рис. 1. Зависимости  $k'/[PStLi]$  от концентрации добавленного дурола (а) и тетрафенилэтилена (б). © 2003 Elsevier [68].

чительно зависит от радиуса противоиона:  $k_p > 30$  л/моль с для  $Mt = Li$  [61, 63] и  $k_p = 47, 24$  и 18 л/моль с для  $Mt = K, Rb$  и  $Cs$  соответственно [8, 63].

В сольватирующем неполярном растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью (например, диоксане) доступность противоиона для мономера понижается из-за периферической сольватации контактных ионных пар  $PStMt$ , причем тем в большей степени, чем меньше радиус катиона металла. Поэтому величина  $k_p$  изменяется в ряду  $Li < Na < K < Rb < Cs$  [53].

Аналогичные по своей природе эффекты наблюдаются и при использовании относительно небольших количеств сильно сольватирующих агентов в качестве добавок к неполярным растворителям. Так, при полимеризации стирола под действием бутиллития в бензole с добавками ТГФ при 20°C скорость роста цепи резко возрастает и достигает максимума при  $[TGF] \geq [P^*]$ , а при дальнейшем добавлении ТГФ уменьшается и выходит на плато при  $[TGF] \approx 0.1$  моль/л [64]. Начальное повышение скорости полимеризации

обусловлено диссоциацией димеров “живущих” цепей  $(PStLi)_2$  под действием ТГФ и образованием неассоциированных активных центров  $PStLi$  и их комплексов (1 : 1) с ТГФ [64]. Добавление большего количества ТГФ приводит к образованию ионных пар, периферически сольватированных двумя молекулами ТГФ, реакционная способность которых ниже, чем у эквимольных комплексов, из-за большей затрудненности координации мономера к противоиону [64].

Такие же процессы, происходящие при полимеризации стирола в неполярной среде в присутствии ТМЭДА, Ерусалимский и Згонник называют активацией ассоциатов и дезактивацией мономерных форм активных центров [65]. Добавление ТМЭДА при полимеризации стирола в циклогексане может приводить как к увеличению, так и к уменьшению константы первого порядка  $k'$  в зависимости от  $[P^*]$  [66]. Порядок реакции по концентрации активных центров равен 0.5 при  $[TMEDA] = 0$  и единице при  $[TMEDA] = [P^*]$ . Соответствующие прямые линии зависимостей  $\lg k'$  от  $\lg [P^*]$  пересекаются при значении суммарной концентрации  $[P^*] = 10^{-3}$  моль/л, выше которой добавление ТМЭДА ускоряет полимеризацию [66].

Исследования влияния неполярных  $\pi$ -доноров (дурола и тетрафенилэтилена) на скорость роста цепей  $PStLi$  в циклогексане также показали, что с повышением концентрации добавленного  $\pi$ -донара скорость сначала увеличивается, а затем падает [67–70]. Эффект достаточно сильно выражен, причем для его проявления необходимы на два порядка более высокие концентрации дурола, чем тетрафенилэтилена (рис. 1). Для объяснения этих данных была предложена кинетическая схема, включающая диссоциацию димеров  $(PStLi)_2$  под действием  $\pi$ -донара и образование как свободных неассоциированных ионных пар  $PStLi$ , так и комплексов  $PStLi : \pi\text{-донор}$  состава 1 : 1 и 1 : 2 [69]. Рассчитанные в соответствии с приведенной схемой константы скорости роста на всех активных центрах и константы равновесия между ними позволяют удовлетворительно воспроизвести экспериментальные данные. Показано, что реакционная способность активного центра по отношению к мономеру падает с ростом числа связанных с ним молекул  $\pi$ -донара, что подтверждается результатами квантово-химических

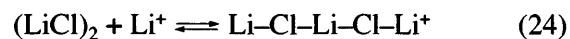
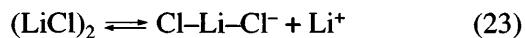
расчетов [70], выполненных высокоеффективным методом теории функционала плотности [71].

В полярных растворителях ассоциация ионных пар менее выражена в концентрационной области, используемой для полимеризации ( $[P^*] < 5 \times 10^{-3}$  моль/л). В диметоксиэтане (ДМЭ) и ТГФ только ионные пары и свободные ионы вносят вклад в скорость роста макромолекул ПС [43].

Анализ зависимостей (10)–(12) для полимеризации стирола с различными щелочными противоионами в ТГФ при комнатной температуре показал [56, 72], что величины  $\alpha$  и  $k_p$  изменяются в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ , что связано с уменьшением энергии сольватации противоиона с ростом его радиуса. Однако при исследовании температурной зависимости  $k_\pm$  для PStNa в ТГФ установлено наличие более одного типа ионных пар [73, 74]. Такой вывод был сделан на основании обнаруженного возрастания  $k_\pm$  при уменьшении температуры ниже 25°C. Таким образом, рост цепей на ионных парах PStNa в указанной температурной области характеризуется отрицательной кажущейся энергией активации, что требует наличия двух типов центров роста с различающейся активностью: контактные и разделенные ионные пары. Концентрация разделенных ионных пар повышается с понижением температуры, поскольку переход контактных ионных пар в разделенные – экзотермический процесс из-за координации дополнительных молекул растворителя вокруг иона металла. Так, только 0.2% ионных пар PStNa являются разделенными при 25°C и около 30% – при -70°C [43]. При этом реакционная способность разделенных ионных пар в реакции роста цепи приближается к реакционной способности свободных анионов [39, 73].

В работах Van Beylen значительное внимание было уделено анализу механизма влияния добавок хлорида лития [75–77], а также *n*-бутоксида и *трет*-бутоксида лития [78] на скорость роста ПС в полярной среде. В частности, было показано, что добавление семикратного мольного избытка LiCl по отношению к [PStLi] в ТГФ вызывает ускорение полимеризации при  $[PStLi] \geq 10^{-3}$  моль/л и ее замедление при  $[PStLi] \leq 2 \times 10^{-4}$  моль/л [75]. Учитывая, что LiCl в ТГФ находится в димерном состоянии, эти результаты были интерпретиро-

ваны с помощью схемы, включающей следующие процессы [76, 77]:

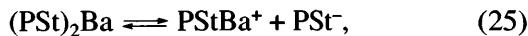


При низких значениях [PStLi] (а, значит, и при относительно низких [LiCl]) хлорид лития преимущественно поставляет ионы лития в раствор (равновесие (23) сдвинуто вправо); это сдвигает равновесие (22) в сторону контактных ионных пар PStLi, которые гораздо менее реакционноспособны, чем свободные анионы PSt<sup>-</sup>, и в результате скорость полимеризации падает. При высоких значениях [PStLi] и [LiCl] равновесие реакции (24) ассоциации ионов лития хлоридом лития сдвигается вправо, что приводит к уменьшению [Li<sup>+</sup>] и стимулирует диссоциацию PStLi на свободные ионы. Вследствие этого скорость полимеризации возрастает. Такая схема была подтверждена квантово-химическими расчетами [77] методом теории функционала плотности с учетом как специфической сольватации ионов лития молекулами ТГФ, так и влияния растворителя как диэлектрического континуума.

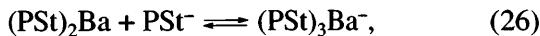
Аналогичная схема была предложена и обоснована квантово-химическими расчетами [78] для интерпретации данных о том, что добавки *n*-бутоксида лития в раствор PStLi в полярном растворителе увеличивают скорость полимеризации, а добавки *трет*-бутоксида лития – уменьшают ее. Согласно этой схеме, *n*-бутоксид лития преимущественно ассоциирует со свободными ионами лития, способствуя сдвигу равновесия (22) вправо, а *трет*-бутоксид лития – преимущественно диссоциирует, поставляя ионы лития в раствор и сдвигая равновесие (22) влево [78].

**3.3.2. Полимеризация стирола с противоионами щелочноземельных металлов.** Механизмы анионной полимеризации неполярных мономеров в присутствии щелочноземельных противоионов подробно рассмотрены в обзоре [79]. К числу наиболее интересных случаев относится полимеризация стирола в ТГФ под действием некоторых кальцийорганических [80], стронций- и барийорганических инициаторов, в частности – дифенилстронция [81] и дифенилбария [82, 83], которая, как было обнаружено практически од-

новременно группами Арест-Якубовича [79, 80, 82, 83] и Van Beylen [81, 84, 85], имеет нулевой порядок по инициатору. Установлено, что этот эффект связан с участием в процессе роста цепи свободных анионов  $\text{PSt}^-$ , образующихся при диссоциации  $(\text{PSt})_2\text{Ba}$



и ассоциирующих с  $(\text{PSt})_2\text{Ba}$  с образованием ионных тройников:



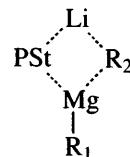
причем константы равновесий (25) и (26) составляют  $\sim 10^{-10}$  и  $6 \times 10^4$  моль/л соответственно. Таким образом, ионные тройники выступают в роли буферного агента, поддерживающего очень низкую концентрацию  $\text{PSt}^-$ , не зависящую от суммарной концентрации полистирилбария. В результате свободные анионы являются единственным типом центров роста цепи. Соответственно скорость полимеризации повышается параллельно с ростом степени диссоциации контактных ионных пар на свободные ионы, при уменьшении радиуса противоиона в ряду  $\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Ca}$  [80]. Подавление диссоциации (25) путем добавления  $\text{Ba}(\text{BPh}_4)_2$  приводит к полной остановке полимеризации [85].

Степень диссоциации контактных ионных пар и скорость полимеризации стирола в ТГФ значительно понижаются при замене щелочных противоионов на щелочноземельные [84–91]. Интересно отметить, что полимеризация под действием трифенилметилбария представляет собой единственный известный случай полимеризации стирола в ТГФ, протекающей без участия свободных ионов, но имеющей при этом первый порядок по  $[\text{P}^*]$  [79]. В менее полярных средах (например, в стироле при его полимеризации в промышленных условиях) рост цепи происходит на контактных ионных парах, и скорость полимеризации с литиевым противоионом и с противоионами высших щелочноземельных металлов близка по порядку величины [91]. При полимеризации стирола в бензole на барийорганических инициаторах полимеризация также имеет первый порядок по  $[\text{P}^*]$ , что свидетельствует об отсутствии ассоциации активных центров [79].

### 3.3.3. Полимеризация стирола под действием биметаллических инициирующих систем. Для

промышленной анионной полимеризации стирола в отсутствие растворителя важной задачей является замедление процесса и устранение перегревов реактора, приводящих к потере контроля над процессом и образованию полимеров с широкими ММР. Для этого используют различные добавки, наиболее эффективными из которых являются металлоорганические производные, например алкооксиды [92, 93] и алкилы металлов ( $\text{MgR}_2$  [94, 95],  $\text{AlEt}_3$  [89, 96],  $\text{ZnEt}_2$  [96, 97]).

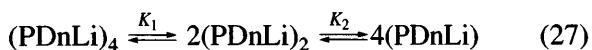
Хотя соединения  $\text{MgR}_2$  не инициируют полимеризацию неполярных мономеров [90, 91, 94], при использовании  $(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{втор-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}$  в сочетании с  $(\text{втор-C}_4\text{H}_9)\text{Li}$  для полимеризации стирола в циклогексане при 50°C экспериментальные ММ соответствуют образованию одной цепи ПС на один атом лития и 0.5–0.8 цепей на один атом магния [98]. Это свидетельствует о том, что рост цепи происходит путем внедрения мономера как в связь  $\text{PStLi}$ , так и в связь  $\text{PStMg}$  биметаллического активного центра, представляющего собой смешанный ассоциат  $\text{R}_1\text{R}_2\text{Mg}-\text{PStLi}$  [98, 99]:



В зависимости от мольного соотношения  $r = \text{Mg} : \text{Li}$  могут образовываться смешанные ассоциаты различной стехиометрии. С ростом  $r$  резко падает кинетическая константа первого порядка  $k'$ , более, чем в 100 раз, при  $r \sim 10$  [100]. В то же время монофенокси- и дифеноксимагниевые производные [99],  $(\text{изо-Bu})_3\text{Al}$  [101], а также  $\text{Et}_3\text{B}$  и  $\text{Et}_2\text{Zn}$  [102], хотя и понижают реакционную способность активных центров  $\text{PStLi}$ , не инициируют новые цепи ПС в отличие от  $(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{втор-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}$ .

**3.3.4. Кинетика полимеризации диеновых мономеров.** Скорость роста цепей полидиенов с литиевым противоионом  $\text{PDnLi}$  в углеводородной среде пропорциональна  $[\text{P}^*]^{1/4}$  [103–106]. Это дает основания полагать, что рост цепи происходит на неассоциированных активных центрах  $\text{PDnLi}$ , находящихся в равновесии с их тетramerными ассоциатами  $(\text{PDnLi})_4$ . При этом наиболее логичным пред-

ставляется механизм, постулирующий существование промежуточных димерных форм ( $\text{PDnLi}_2$ ):

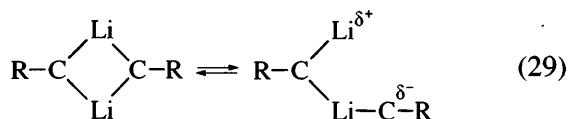


В данном случае концентрация неассоциированных цепей  $[\text{PDnLi}]$  определяется из уравнения

$$\begin{aligned} & (4/K_1 K_2^2)[\text{PDnLi}]^4 + \\ & + (2/K_2)[\text{PDnLi}]^2 + [\text{PDnLi}] = [\text{P}^*] \end{aligned} \quad (28)$$

Можно показать, что  $[\text{PDnLi}] \sim [\text{P}^*]^{1/4}$  при  $[\text{P}^*] > > 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{PDnLi}] \sim [\text{P}^*]^{1/2}$  при  $[\text{P}^*] < < 10^{-4}$  моль/л, что было подтверждено экспериментально в ряде работ [107–109].

Однако не исключено и непосредственное участие ассоциатов "живущих" цепей неполярных мономеров в реакциях роста цепи [62, 109–111]. Если в случае полимеризации стирола эти представления были отвергнуты на основании тщательного анализа экспериментальных данных [60, 112, 113], то в случае полимеризации диенов за ними следует признать право на существование. Согласно точке зрения Г.Б. Ерусалимского, представленной в обзоре [110], проявление активности ассоциатов связано с их обратимым преобразованием в так называемую "открытую" форму, например



Позднее эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение [114].

Исследования анионной полимеризации бутадиена и изопрена под действием 2-этилгексилнатрия в гептане показали, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации инициатора при ее изменении в пределах  $(2 \times 10^{-3}) - (2 \times 10^{-2})$  моль/л [115–117]. Это означает преобладание активных центров одного типа – неассоциированных либо ассоциированных. Высокое содержание в полимерах 1,2-бутадиеновых и 3,4-изопреновых звеньев, обычно связываемое с ростом цепи на ассоциатах [62, 117], заставляет считать именно ассоциаты такой преобладающей формой активных центров [117]. При этом ассоциация "живущих" цепей  $\text{PDnMt}$  понижает их реакционную способность гораздо в меньшей сте-

пени при  $\text{Mt} = \text{Na}$ , чем при  $\text{Mt} = \text{Li}$ , хотя ассоциаты  $\text{PDnNa}$  почти не уступают по стабильности ассоциатам  $\text{PDnLi}$  [116].

При полимеризации диенов с натриевым противоионом в толуоле и *n*-ксилоле наблюдается интенсивная передача цепи на растворитель путем отрыва протона метильной группы растворителя анионным активным центром [118], типичная для анионной полимеризации неполярных мономеров под действием натрийорганических инициаторов [89, 119]. Это также связывают с участием ассоциированных форм активных центров, поскольку не наблюдается монотонной зависимости отношения констант скоростей передачи и роста цепи от радиуса противоиона [116], ожидаемой из общих соображений при преобладании неассоциированных активных центров [44]. Таким образом, преимущественный рост цепи на ассоциированных активных центрах [115, 120, 121] отличает полимеризацию диенов с натриевым противоионом от процессов полимеризации на литий- и калийорганических инициаторах, протекающих преимущественно на неассоциированных центрах (хотя и по разным причинам – вследствие большого различия в активности неассоциированных и ассоциированных активных центров с литиевым противоионом и низкой стабильности ассоциатов с калиевым противоионом [117]).

Принято считать, что константы первого порядка  $k'$  при полимеризации стирола и диеновых мономеров падают в ряду стирол–изопрен–бутадиен [8, 122]. Следует, однако, учитывать, что при полимеризации стирола  $k' \sim [\text{P}^*]^{1/2}$ , тогда как при полимеризации бутадиена и изопрена  $k' \sim [\text{P}^*]^{1/4}$ . Поэтому при низких концентрациях активных центров диеновые мономеры могут быть более активны в реакции роста, чем стирол [8, 123–125]. Это проявляется в том, что на начальных стадиях сополимеризации стирола с диенами в углеводородной среде растущие цепи обогащены диеновыми звеньями [124–126].

Добавление небольших количеств электронодоноров (таких, как диоксан или ТГФ) к неполярному растворителю при полимеризации диенов вызывает тот же эффект начального ускорения роста цепи с последующим его замедлением [64], что и отмеченный выше при обсуждении полимеризации стирола. Но при любой концентрации электронодоноров, в том числе и после прохож-

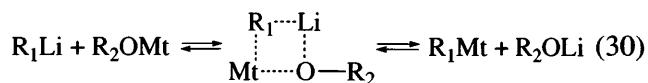
дения указанного максимума скорости роста, полимеризация протекает гораздо быстрее, чем в отсутствие электронодонорных добавок [8, 96]. В то же время исследования полимеризации изопрена и бутадиена в присутствии субкатализических количеств ТМЭДА и ДМЭ [65, 110, 127–129] показали, что константа скорости роста  $k_p$  на периферически сольватированных контактных ионных парах PDnLi ниже, чем на несольватированных. Это связано с тем, что в присутствии сильных электронодонорных агентов мономер должен конкурировать с ними за связь с активным центром. Между тем, комплексование активного центра с электронодонором термодинамически более выгодно, чем с мономером [130]. Поэтому скорость полимеризации, определяемая константой скорости первого порядка  $k' = k_p[P^*]$ , повышается из-за подавления ассоциации контактных ионных пар и роста эффективной концентрации активных центров в присутствии электронодоноров [64–70].

Исследования полимеризации бутадиена и электропроводности растворов “живущих” цепей полибутадиена в ТГФ и ДМЭ в присутствии противоионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  [131, 132] показали, что выше  $-60^\circ\text{C}$  скорость процесса наибольшая в чистом ДМЭ, линейно увеличивается с повышением содержания ДМЭ в смешанном растворителе ДМЭ–ТГФ и в чистом ТГФ изменяется в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ . При этом структура полибутадиена зависит от противоиона. Иными словами, в полярных растворителях рост цепи полибутадиена происходит на периферически сольватированных контактных ионных парах по крайней мере в изученной области концентраций активных центров ( $[P^*] = (2\text{--}4) \times 10^{-3}$  моль/л) [131, 132].

С другой стороны, в работах Виноградовой было показано, что при полимеризации бутадиена с литиевым противоионом в ТГФ  $k' \sim [P^*]^{1/2}$ , а рост цепи происходит преимущественно на свободных анионах [133] или разделенных ионных парах, образующихся в присутствии ДМЭ или дibenzo-18-краун-6 [134], что, возможно, связано с более широким интервалом изученных концентраций ( $[P^*] = 10^{-4}\text{--}10^{-2}$  моль/л). Такой же тип активных центров был заявлен и для полимеризации бутадиена в гораздо более полярном, чем ТГФ, гексаметилфосфотриамиде [135, 136]. Следует отметить, что в работах Арест-Якубовича с сотрудниками впервые был обнаружен переход

контактных ионных пар в разделенные с понижением температуры [137].

**3.3.5. Полимеризация диенов под действием биметаллических инициирующих систем.** Полимеризация бутадиена под действием биметаллических инициирующих систем подробно рассмотрена в обзоре [89]. Пронализированы две схемы протекания полимеризации в таких системах. Первая включает параллельный и независимый рост на каждом из компонентов биметаллического инициатора с быстрым обменом противоионами через не участвующий в стадии роста цепи биметаллический комплекс, например:



Однако при  $\text{Mt} = \text{Na}$  схема не согласуется с полученными данными. Так, с одной стороны, синтезированный в толуоле ПБ имеет высокое содержание 1,2-звеньев (>40%), что нехарактерно для полимеров, образующихся в этих условиях под действием  $\text{RLi}$ . С другой стороны, скорость передачи цепи на растворитель (толуол) крайне низка, и полимер имеет высокую ММ при достаточно узком MMP, что нехарактерно для полимеризации неполярных мономеров инициаторами RNa в толуоле [117]. Поэтому справедливой признается альтернативная схема процесса, которая предусматривает рост цепи путем внедрения мономера в ядро биметаллического комплекса.

В случае  $\text{Mt} = \text{K}$  полимеризация бутадиена в толуоле характеризуется более сложным поведением [117, 138]. Вплоть до эквимольного соотношения компонентов параметры системы (ММ, MMP, содержание 1,2-звеньев в полимере и отношение констант скорости передачи и роста цепи  $C_s$ ) качественно соответствуют накоплению индивидуального калийалкила (схема (30)) по мере увеличения мольного отношения  $x = \text{K} : \text{Li}$ .

При  $1 < x < 3$  скорость полимеризации резко падает (в 10 раз при повышении  $x$  от 1 до 2), что можно было бы объяснить уменьшением концентрации активных центров. Однако с таким объяснением не согласуется резкое возрастание скорости передачи цепи (в 30 раз при переходе от  $x = \infty$  (чистый алкилкалий в качестве инициатора) к  $x = 2$ ). При этом получено необычно высокое значение  $C_s \approx 0.05$ , которое указывает на образование активных центров нового типа, поскольку ве-

личина  $C_s$  определяется не числом, а природой активных центров. ММ полимера при этом очень низка ( $M_n \approx 500$ ) [117, 138].

При  $x > 3$  значение  $M_n$  остается низким, но полидисперсность резко возрастает ( $X_w/X_n \geq 50$  при  $x \geq 5$ ), что свидетельствует об участии в процессе роста цепи как минимум двух типов активных центров, скорость обмена между которыми значительно ниже скорости роста цепи [117, 138]. Исследование модельных систем показывает, что новыми активными центрами, возникающими при  $x > 1$ , являются, по-видимому, биметаллические комплексы с различным соотношением  $K : Li$  [138]. Подобные биметаллические комплексы также служат основными активными центрами полимеризации бутадиена под действием таких инициирующих систем, как  $RLi-RNa$ ,  $R_2Ba-R_3Al$ ,  $RNa-R_3Al$  и т.д. [89].

**3.3.6. Новые инициаторы анионной полимеризации неполярных мономеров.** Недавно были опубликованы интересные экспериментальные данные о полимеризации неполярных виниловых мономеров (стирола и бутадиена) под действием новых инициаторов, таких как  $Bu_3SnNa$  [139] и  $Bu_3SnLi$  [140]. В частности, было показано [139], что механизм полимеризации бутадиена под действием  $Bu_3SnNa$  зависит от природы растворителя. В толуоле кинетика такая же, как и при использовании обычных натрийорганических инициаторов, а в присутствии ТГФ скорость инициирования на два, а скорость полимеризации – на три порядка ниже, и имеется выраженный индукционный период. Это объяснено реакцией передачи цепи на примесный гексабутилдистаннан ( $Bu_3Sn-SnBu_3$ , прекурсор инициатора) с последующей быстрой регенерацией инициатора, которая продолжается до полного исчерпания гексабутилдистаннана.

В то же время  $Bu_3SnLi$  ведет себя по-разному по отношению к бутадиену и стиролу [140]. Полимеризация бутадиена в неполярном алифатическом растворителе проходит при этом так же, как и под действием  $n$ -бутиллития. Однако полимеризация стирола в толуоле под действием  $Bu_3SnLi$  протекает очень медленно, вероятно, из-за низкой реакционной способности связи  $Sn-Li$  по отношению к стиролу. В ТГФ стирол претерпевает быструю (без индукционного периода) полимеризацию под действием  $Bu_3SnLi$ , но эффективность

использования инициатора низка. Кроме того, скорость полимеризации почти на два порядка ниже, чем скорость роста цепи на контактных ионных парах полистириллития, что может быть объяснено комплексованием активных центров с  $Bu_3Sn$ -группами.

Сотрудничество российских и немецких исследователей привело к открытию полимеризации стирола и бутадиена “живущими” цепями поли- $N,N$ -диметилакриламида с натриевым противоионом [141]: это первый случай полимеризации неполярных мономеров на “живущих” активных центрах полярного полимера. Было установлено, что модельное соединение  $\alpha$ - $K-N,N$ -диметилпропионамид также полимеризует стирол и бутадиен, в отличие от енолятов сложных эфиров, которые неспособны к таким реакциям [142]. Данный эффект объясняется меньшей нуклеофильностью енолятов сложных эфиров по сравнению с амидо-енолятами: различие в константах кислотности соответствующих сопряженных кислот составляет четыре порядка [90].

Та же группа ученых впервые получила блок-сополимеры ряда анионно полимеризуемых мономеров с изобутиленом, обычно полимеризующимся по катионному механизму. Вначале были синтезированы полизобутиленовые макроинициаторы анионной полимеризации. Для этого проводили функционализацию активного конца цепи “живущего” катионного полизобутилена 1,1-дифенилэтиленом [143] или тиофеном [144] с последующим металлизированием дифенилалкильной концевой группы щелочными металлами [143], а 2-алкилтиофеновой концевой группы –  $n$ -бутиллитием [144]. Далее на полученных полизобутиленовых макроинициаторах проводили анионную полимеризацию бутадиена и бутадиен-стирольной смеси [143] или *трет*-бутилметакрилата [144]. Такие подходы, использующие переход от одного типа “живущих” активных центров к другому, открывают широкие пути для дизайна новых полимерных систем и совершенствования их свойств.

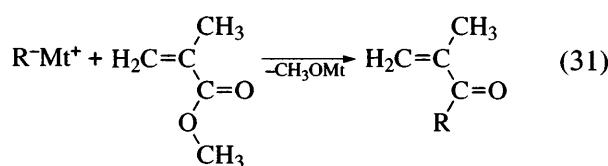
#### 3.4. Анионная полимеризация полярных мономеров

Анионная полимеризация полярных виниловых мономеров  $CH_2=CR(X)$  ( $R = H, CH_3$  и т.д.) часто осложняется побочными реакциями как ани-

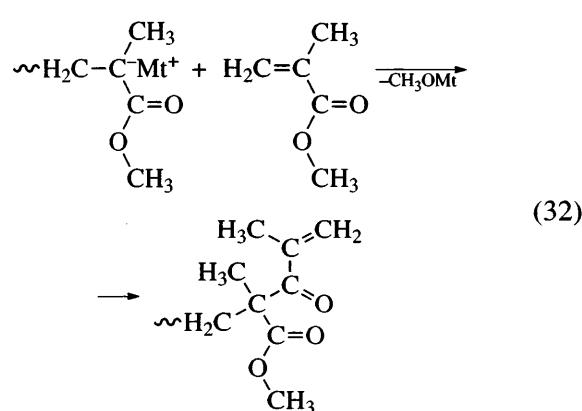
онных инициаторов, так и активных центров расщущих цепей с полярными группами X мономера или полимерных цепей ( $X = C\equiv N$ ,  $C(=O)NR_1R_2$ ,  $C(=O)OR_1$ , 2-пиридин или 4-пиридин), приводящими к обрыву или передаче цепи [4, 60, 62, 145–152]. Для устранения этих побочных реакций необходим тщательный контроль условий, в частности, нужно проводить полимеризацию при низких температурах ( $< -70^\circ C$ ). Поиск путей “оживления” анионной полимеризации полярных виниловых мономеров и возможностей ее осуществления при более высоких температурах стимулировал исследования влияния природы инициатора, растворителя, противоиона, температуры и различных добавок на кинетику и механизм процесса. Результаты этих исследований рассмотрены ниже, главным образом на примере полимеризации производных акриловой и метакриловой кислот.

**3.4.1. Побочные реакции при полимеризации (мет)акриловых производных.** Полярная группа (мет)акриловых мономеров обычно принимает участие в сольватации противоиона на конце расщущей цепи и поэтому становится более уязвимой для нуклеофильной атаки анионным центром. Ниже на примере метакрилатов показаны возможные побочные реакции [142, 153, 154].

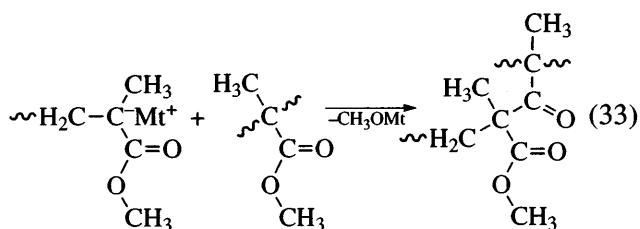
#### 1. Разложение инициатора



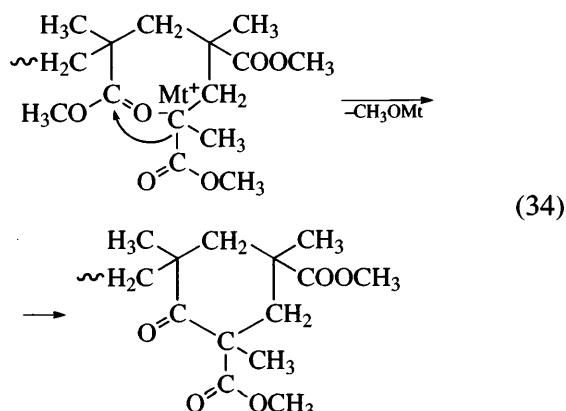
**2. Нуклеофильная атака карбонильной группы мономера активным центром**



#### 3. Межмолекулярный обрыв цепи



#### 4. Внутримолекулярный обрыв цепи



Протекание таких реакций было подтверждено экспериментально во многих работах [154–162], причем оказалось, что наибольший вклад в процессы обрыва цепи вносит внутримолекулярная циклизация (реакция (34)). Образующийся в результате кетоциклический эфир был идентифицирован методом ИК-спектроскопии по характеристической полосе поглощения при  $1712 \text{ cm}^{-1}$  [154].

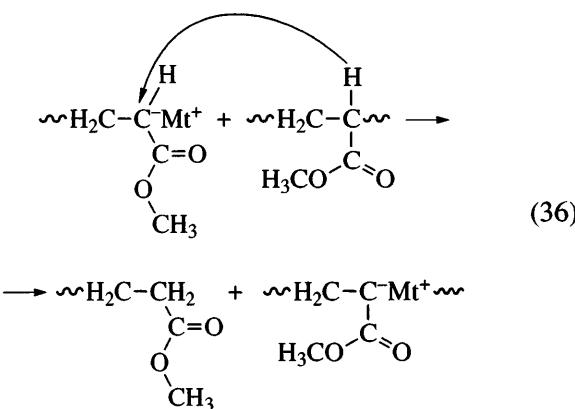
Наличие реакций мономолекулярного обрыва (34) приводит к понижению  $[P^*]$  в процессе полимеризации. В результате уравнение (3) преобразуется следующим образом:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_p[P^*]_0}{k_t} [1 - \exp(-k_t t)] \quad (35)$$

( $[P^*]_0$  – начальная концентрация активных центров,  $k_t$  – константа скорости мономолекулярного обрыва).

Необходимо отметить, что анионная полимеризация производных акриловой кислоты гораздо труднее поддается контролю, чем полимеризация соответствующих метакриловых производных. Причинами этого являются как более высокая реакционная способность акрилатов по отношению к нуклеофилам по сравнению с мета-

крилатами, так и наличие в их полимерных цепях подвижного протона в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, отрыв которого активным центром приводит к передаче цепи на полимер [158, 159, 163]:



**3.4.2. Влияние природы инициатора, противоиона, растворителя и температуры на полимеризацию полярных мономеров.** В качестве инициаторов анионной полимеризации производные (мет)акриловой кислоты использованы различные органические производные щелочных и щелочноzemельных металлов. Данные об эффективности использования инициатора и молекулярно-массовых характеристиках поли(мет)акрилатов, полученных в различных растворителях и при разной температуре, систематизированы в недавнем обзоре Baskaran [164]. Реакцию разложения инициатора (31) наблюдали почти для всех производных щелочных металлов, включая *n*-, *втор-* и *трет-*бутил-Li, флуоренил-Li, бензил-Li, олиго( $\alpha$ -метилстирил)-Li, олиго( $\alpha$ -метилстирил)-Na и олиго( $\alpha$ -метилстирил)-Cs. Эта реакция гораздо менее заметна при использовании в качестве инициатора 1,1-дифенилгексил-Li (ДФГ-Li), получаемого в результате реакции *n*-бутил-Li с 1,1-дифенилэтиленом, что, очевидно, связано со стерической и резонансной стабилизацией 1,1-дифенилгексиланиона [165].

Контролировать полимеризацию метилметакрилата (ММА) в неполярном растворителе (толуол) удается при использовании в качестве инициаторов PhMgBr и *трет*-BuMgBr. При этом образуются высокоизотактические полимеры [166].

Lochmann исследовал полимеризацию MMA в полярных и неполярных средах под действием ме-

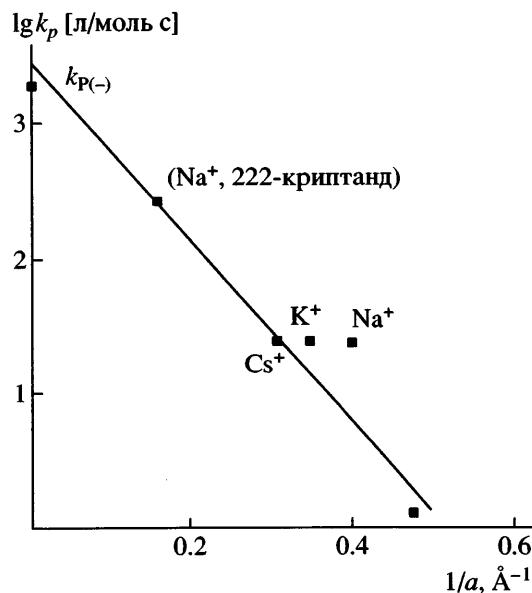
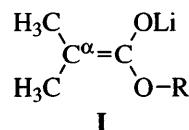


Рис. 2. Зависимость константы скорости роста цепи  $k_p$  от межионного расстояния  $a$  при анионной полимеризации MMA в ТГФ при  $-100^\circ\text{C}$ .  $k_{P(-)}$  – константа скорости роста на свободных анионах. © 1982 Wiley-VCH [170].

таллированных производных изобутиратов, и, в частности,  $\alpha$ -Li-изобутиратов [167–169]

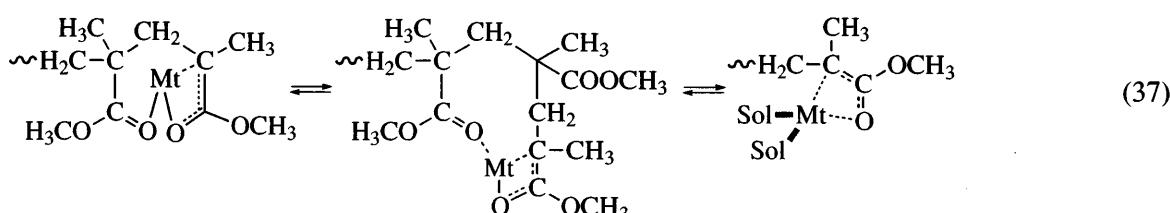


Поскольку эти еноляты близки по структуре к активному центру ПММА, можно было ожидать близких скоростей инициирования, роста цепи и образования полимеров с узким ММР. Однако их эффективность оказалась весьма низкой, что связано с ассоциацией енолятов I как в неполярных, так и в полярных растворителях [169].

В работах Müller [145, 147, 170] установлено, что скорость полимеризации MMA в ТГФ при  $-100^\circ\text{C}$  зависит от природы противоиона. При этом наблюдается линейная зависимость  $\lg k_p$  от  $1/a$  (рис. 2), свидетельствующая о росте цепи исключительно на контактных ионных парах. Отклонение от представленной на рис. 2 прямолинейной зависимости в случаях  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  объяснено предпочтительной периферической сольватацией контактных ионных пар, что обусловливает более высокие значения констант скорости роста по сравнению с ожидаемыми.

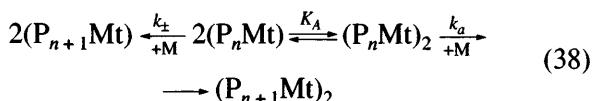
Реакции обрыва цепи при полимеризации MMA начинают проявляться при более высоких температурах, что приводит к отклонению кинетики процесса от линейной зависимости (3), уширению MMP и образованию метоксидов щелочных металлов [171]. С ростом полярности раствор-

ителя эти реакции обрыва становятся менее выраженными, поскольку способствующая обрыву внутримолекулярная сolvатация противоиона предконцевыми карбонильными группами все в большей степени уступает место периферической сolvатации молекулами растворителя [172]:



В ТГФ сосуществуют все типы контактных ионных пар, а в ДМЭ равновесие (37) сильно сдвинуто вправо в сторону периферически сolvатированных ионных пар. Это способствует образованию более узкодисперсного ПММА при замене ТГФ на ДМЭ, хотя скорость полимеризации падает, так как мономеру труднее вытеснить растворитель из более прочного бидентатного комплекса активного центра с ДМЭ, чем из его комплекса с ТГФ [172].

**3.4.3. Влияние ассоциации активных центров на скорость полимеризации.** Величина  $k_p$  при полимеризации MMA сильно зависит от концентрации активных центров  $[P^*]$ . С повышением  $[P^*]$  скорость полимеризации в ТГФ падает, как с литиевым, так и с натриевым противоионом [173–175], что обусловлено равновесием между неассоциированными ионными парами  $P_nMt$  и их димерами  $(P_nMt)_2$ ; существование такого равновесия было доказано Müller и Lochmann [173]:



При этом суммарная константа скорости роста  $k_p$  определяется, согласно уравнению (17), константами скорости роста на неассоциированных ионных парах  $k_{\pm}$ , на их димерах  $k_a$ , и долей неассоциированных ионных пар  $\alpha$ , зависящей от константы равновесия процесса ассоциации  $K_A$ .

Если рост цепи происходит преимущественно на неассоциированных ионных парах, т.е.,  $k_a[(P_nMt)_2] \ll k_{\pm}[P_nMt]$ , то полимеризация имеет порядок 0.5 в случае сильной ассоциации

( $K_A[P^*] \gg 1$ , уравнение (19)) и 1 в случае слабой ассоциации ( $K_A[P^*] \ll 1$ , уравнение (21)).

Медленный обмен между неассоциированными ионными парами (активная форма растущих цепей) и их димерными ассоциатами (так называемая “спящая” или “дремлющая” форма) приводит к уширеным и даже бимодальным MMP [173]. Полидисперсность полимера следующим образом зависит от конверсии мономера  $x$  и константы скорости процесса ассоциации  $k_A$  [176–178]:

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{k_{\pm}}{\alpha k_A} \left( \frac{2}{x} - 1 \right), \quad (39)$$

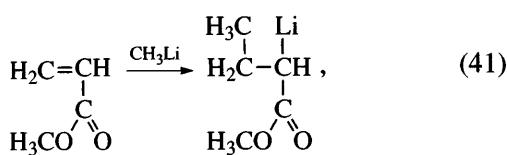
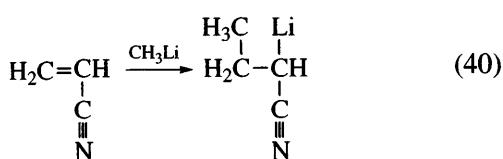
т.е. при  $k_A \gg k_{\pm}$  и  $x = 1$  MMP приближается к пуасоновскому ( $X_w/X_n \approx 1$ ).

Для понижения степени ассоциации активных центров часто используют добавки различных комплексующихся с ними лигандов. Согласно классификации лигандов по типу их координации к активному центру, различают  $\sigma$ -лиганды (третичные амины, краун-эфиры, криптанды),  $\mu$ -лиганды (алюминийалкилы, галогениды, аллоксины, перхлораты щелочных металлов) и  $\sigma/\mu$ -лиганды (аллоксиаллоксины, аминоаллоксины, силаноляты щелочных металлов) [179]. Ниже будет проанализировано влияние этих лигандов на степень ассоциации активных центров, кинетику и механизм полимеризации.

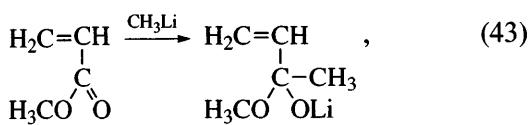
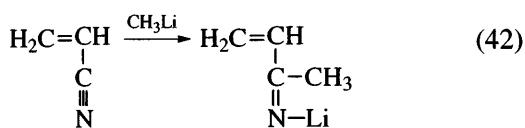
**3.4.4. Полимеризация полярных мономеров в присутствии  $\sigma$ -лигандов.** Влияние  $\sigma$ -лигандов на скорость полимеризации полярных виниловых мономеров может носить сложный характер, поскольку суммарный эффект зависит от измене-

ния многих параметров, входящих в уравнение (35), в присутствии этих добавок и может быть различным для разных мономеров.

Действительно, добавление ТМЭДА к неполярному растворителю значительно ускоряет анионную полимеризацию акрилонитрила, но замедляет полимеризацию метилакрилата [180]. Для интерпретации приведенных данных были выполнены квантово-химические расчеты методом MNDO [181] энергий активации реакций присоединения  $\text{CH}_3\text{Li}$  к связям  $\text{C}=\text{C}$  акрилонитрила и метилакрилата, моделирующих реакции роста соответствующих полимеров



и взаимодействия  $\text{CH}_3\text{Li}$  с боковыми полярными группами этих мономеров, моделирующих соответствующие реакции обрыва



в отсутствие и в присутствии ТМЭДА, бидентатно связывающегося с атомом лития [182]. Расчеты показали, что реакции (42) и (43) имеют более высокие энергии активации, чем реакции (40) и (41) соответственно. При этом в присутствии ТМЭДА разность энергий активации реакций (43) и (41) уменьшается на  $\sim 35$  кДж/моль, что согласуется с обнаруженным экспериментально уменьшением  $k_p/k_t$  при добавлении ТМЭДА [180]. В то же время разность энергий активации реакций (42) и (40) не изменяется в присутствии ТМЭДА. Поэтому увеличение скорости полимеризации акрилонитрила в присутствии ТМЭДА [180] было приписано подавлению ассоциации ак-

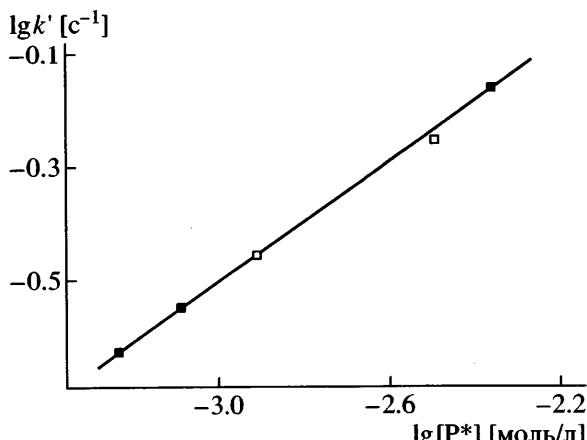
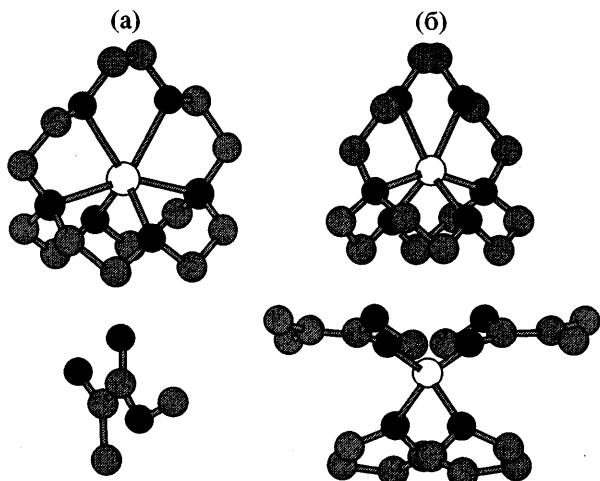


Рис. 3. Зависимость константы скорости первого порядка  $k'$  от концентрации активных центров  $[P^*]$  при полимеризации MMA при  $-20^\circ\text{C}$  в ТГФ в присутствии (темные точки) и в отсутствие (светлые) ТМЭДА © 2000 Wiley-VCH [185].

тивных центров [182]. Кроме того, образование хелатных комплексов ТМЭДА с противоионом активного центра препятствует его сольватации полярными группами предконцевых звеньев цепи и, таким образом, подавляет реакции внутримолекулярного обрыва (34) [164].

В полярных растворителях эффективность добавок таких хелатирующих агентов, как ТМЭДА, зависит от его способности конкурировать с растворителем за противоион активного центра, а также от нуклеофильности инициатора. Так, полимеризация MMA в ТГФ при  $-40^\circ\text{C}$  под действием бензиллития протекает неконтролируемым образом как в отсутствие, так и в присутствии ТМЭДА [183]. При проведении полимеризации MMA на менее нуклеофильном и более стericески затрудненном ДФГ-Li в ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  удается получить ПММА с контролируемой ММ и достаточно узким ММР ( $X_w/X_n \leq 1.2$ ) [53, 184]. Полимеризация MMA в присутствии эквимольного (по отношению к ДФГ-Li) количества ТМЭДА имеет "живущий" характер, что обусловлено периферической сольватацией контактных ионных пар [185]. Было обнаружено, что скорость полимеризации MMA в ТГФ имеет дробный порядок по инициатору в отсутствие [173, 175, 185, 186] и в присутствии [185] ТМЭДА (рис. 3); это свидетельствует о равновесии между ассоциированными и неассоциированными формами активных центров. Постоянство дробного порядка вне зависимости от присутствия ТМЭДА означает, что об-



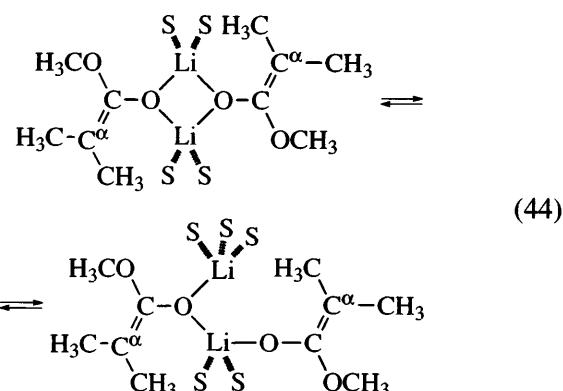
**Рис. 4.** Оптимизированные структуры лигандно-разделенных ионных пар МИБ<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> (2,1,1-криптанд)<sup>+</sup> (а) и МИБ<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>(ТГФ)<sub>2</sub>МИБ<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> (2,1,1-криптанд)<sup>+</sup> (б). Атомы Li, C, O и N показаны белым, светло-серым, темно-серым и черным цветом соответственно. Атомы H не показаны. [200].

разование хелатных комплексов ТМЭДА с противоионом не влияет на ассоциацию енолятных ионных пар в ТГФ [164].

Литированные пропионаты и изобутираты, например  $\alpha$ -Li-метилизобутират (**МИБ-Li**) (енолят I), интенсивно исследовали как мономерные модели, соответствующие по структуре концептальным активным центрам “живущих” цепей в полимеризации (мет)акрилатов с литиевым противоионом, скорость роста и ММР которых определяется склонностью активных центров к ассоциации. Ассоциаты МИБ-Li исследовали как в твердом состоянии [187, 188], так и в растворе [189, 190]. В неполярных растворителях МИБ-Li имеет, согласно данным квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности [191], гексамерную структуру, что согласуется с результатами осмометрии [189] и ЯМР [192]. В ТГФ степень ассоциации МИБ-Li составляет 2–4 [189], т.е. имеется равновесие между димерами (**МИБ-Li**)<sub>2</sub> и тетramerами (**МИБ-Li**)<sub>4</sub> [190], которое, по некоторым данным [193], может включать и тримеры (**МИБ-Li**)<sub>3</sub>.

Реакционная способность енолятных ионных пар определяется отрицательным зарядом на  $C^\alpha$ -атоме енолята I. Неэмпирические расчеты в приближении Хартри–Фока и полуэмпирические

расчеты методом MNDO ассоциатов (**МИБ-Li**)<sub>n</sub> ( $n = 1, 2, 4$ ) [194] показали, что ассоциация стабилизирует структуры, но понижает электронную плотность на атомах  $C^\alpha$ , что приводит к низкопольному сдвигу соответствующих сигналов ЯМР <sup>13</sup>C, согласно экспериментальным данным. Расчеты методом теории функционала плотности показали, что в ТГФ наиболее стабильной формой енолята является его димер, сольватированный четырьмя молекулами ТГФ, (**МИБ-Li**)<sub>2</sub> · 4ТГФ [77]. При этом, однако, возможно его превращение (с небольшими энергетическими затратами) в цвиттер-ионную форму “открытого” димера, (**МИБ-Li**)<sub>2</sub> · 5ТГФ



(S – молекулы ТГФ), которая имеет большую электронную плотность на одном из атомов  $C^\alpha$ , чем циклический димер (**МИБ-Lи**)<sub>2</sub> · 4ТГФ [77]. Возможно участие таких “открытых” димеров в реакции роста цепи, что перекликается с идеей, выдвинутой Ерусалимским для полимеризации диенов [110].

Добавки линейных и циклических олигоэфиров [172, 195–197] и олигоаминов [183, 185, 198, 199] позволяют значительно улучшить контроль полимеризации MMA в ТГФ благодаря подавлению реакций обрыва вследствие сольватации противоиона стерически затрудненными  $\sigma$ -лигандами. Однако активными центрами во всех случаях остаются периферически сольватированные контактные ионные пары [200]. Наиболее значительные изменения механизма процесса наблюдаются при использовании криптандов в качестве  $\sigma$ -лигандов [174, 195]. Как было показано с помощью спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C, добавление 2,1,1-криптанда к раствору МИБ-Li в ТГФ вызывает высокопольный сдвиг сигнала атома  $C^\alpha$  на ~5.5 м.д. по сравнению с сигналом димера

(МИБ-Li)<sub>2</sub> [195]. Скорость полимеризации MMA в присутствии 2,1,1-криптанда также значительно возрастает. На основании этих данных постулировано образование лигандно-разделенной ионной пары типа МИБ<sup>-</sup>, Li(2,1,1-криптанд)<sup>+</sup> (рис. 4а). Квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности относительных стабильностей и сдвигов ЯМР <sup>13</sup>C для различных типов ионных пар, образуемых МИБ-Li с разными  $\sigma$ -лигандами, показали, что гораздо более вероятно образование лигандно-разделенной ионной пары с ионным тройником, МИБ<sup>-</sup>-Li<sup>+</sup>(ТГФ)<sub>2</sub>МИБ<sup>-</sup>, Li(2,1,1-криптанд)<sup>+</sup> (рис. 4б) [200].

**3.4.5. Полимеризация полярных мономеров в присутствии  $\mu$ -лигандов.** Влияние алcoxидов щелочных металлов на анионную полимеризацию (мет)акрилатов в средах различной полярности изучалось Bywater [201], Lochmann и Müller [186, 202, 203]. Было показано, что обрыв цепи путем внутримолекулярной циклизации по схеме (34) резко замедляется в присутствии указанных  $\mu$ -лигандов. Хотя константа скорости роста  $k_p$  при этом также понижается, но значительно в меньшей степени, чем  $k_t$ , что приводит к увеличению  $k_p/k_t$  примерно на порядок [202] и к повышению степени контролируемости полимеризации [204].

Галогениды щелочных металлов также широко и давно используют в качестве  $\mu$ -лигандов при анионной полимеризации (мет)акрилатов [205–210]. Детальное изучение механизма полимеризации MMA в ТГФ в присутствии LiCl показало [173, 211], что с увеличением  $r = [\text{LiCl}]:[\text{P}^*]$  константа скорости роста  $k_p$  возрастает, пока  $r < 1$ , и понижается при  $r > 1$ , достигая половины начального значения при  $r = 10$  (рис. 5). Это было объяснено образованием комплексов LiCl с активным центром состава 1:1 при  $r < 1$  и менее реакционноспособных комплексов состава 2:1 при  $r > 1$ . Следует отметить, что с ростом  $r$  полидисперсность образующегося ПММА монотонно падает от 1.3 до 1.04, т.е. полимеризационный процесс приобретает все более контролируемый характер [211].

Структура комплексов LiCl с енолятным активным центром состава 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1 была определена с помощью расчетов методом теории функционала плотности с учетом специфической и неспецифической сольватации [77]. Их образование изменяет динамику равновесия между свободными и ассоциированными ионными парами,

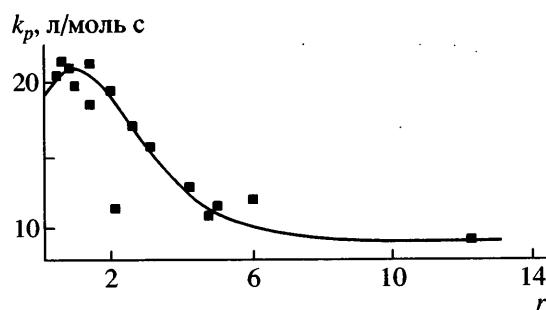


Рис. 5. Зависимость константы скорости роста  $k_p$  от  $r = [\text{LiCl}]:[\text{P}^*]$  при анионной полимеризации MMA в ТГФ при  $-65^\circ\text{C}$ . © 1991 American Chemical Society [211].

а также их комплексами с  $\mu$ -лигандом различной стехиометрии:



В работах Müller и Lochmann [212, 213] было показано, что положение равновесия (45) определяет скорость полимеризации, а динамика взаимопревращений всех этих типов активных центров – степень полидисперсности полимера. Добавление LiCl [173, 211–213], а также LiClO<sub>4</sub> [214] увеличивает скорость обмена между всеми формами активных центров, что приводит к значительному сужению ММР. Но в случае добавления LiClO<sub>4</sub> скорость полимеризации монотонно падает с повышением [LiClO<sub>4</sub>], и реакция имеет порядок 0.5 по концентрации активных центров, т.е. LiClO<sub>4</sub> в отличие от LiCl не оказывает дезагрегирующего влияния на ассоциированные енолятные ионные пары в ТГФ [164].

Комплексообразование Li-енолятных активных центров с кислотами Льюиса также способствует повышению контролируемости анионной полимеризации. Об этом свидетельствуют, в частности, данные Nakahama об использовании ZnEt<sub>2</sub> [215–218] и BEt<sub>3</sub> [219, 220] при полимеризации *трет*-бутилакрилата [216, 219] и ряда N,N-диалкилакриламидов [217, 218, 220]. Так, полимеризация *трет*-бутилакрилата в ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  под действием Ph<sub>2</sub>CHK или Ph<sub>2</sub>CHCs дает узко-дисперсные полимеры ( $X_w/X_n < 1.15$ ) в присутствии 10–20-кратного избытка ZnR<sub>2</sub> (R = Me, Et) [216]. В то же время добавки ZnR<sub>2</sub> не приводили к повышению контролируемости полимеризации метил-, этил- и изопропилакрилатов в тех же условиях [216], тогда как полимеризация MMA и

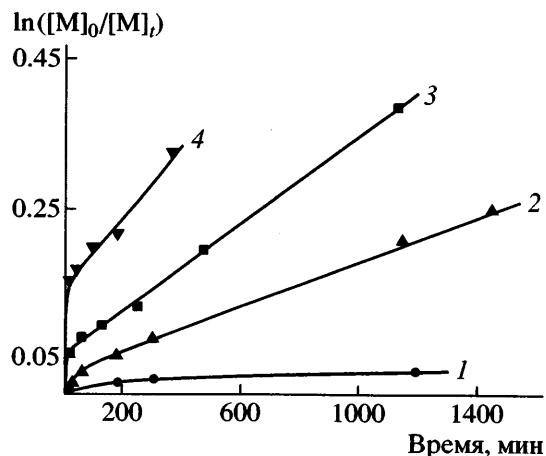
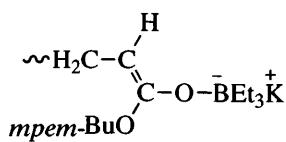


Рис. 6. Кинетические зависимости первого порядка при полимеризации MMA в толуоле при  $-78^{\circ}\text{C}$  ( $[\text{MMA}]_0 = 0.23$  моль/л,  $[\text{AlEt}_3] = 1.5 \times 10^{-2}$  моль/л) при концентрации инициатора  $[\text{трет-BuLi}]_0 \times 10^3 = 0.46$  (1), 1.6 (2), 3.23 (3) и 14.4 моль/л (4). © 1995 Wiley-VCH [227].

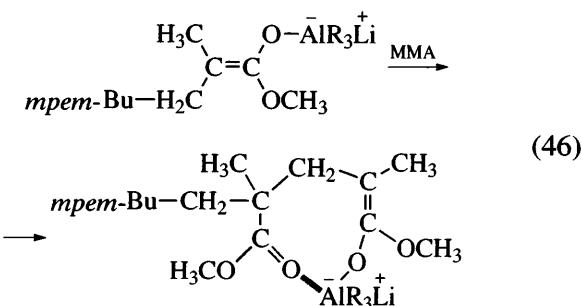
других метакрилатов под действием инициирующей системы  $\text{Ph}_2\text{CHK-ZnEt}_2$  имеет “живущий” характер и позволяет получать полимеры с  $X_w/X_n = 1.05$  [221].

Добавление  $\text{BEt}_3$  вызывает понижение  $k_p$ , более чем на три порядка, в зависимости от стехиометрии по отношению к концентрации активных центров [219]. Этот эффект замедления полимеризации под действием  $\text{BEt}_3$  гораздо сильнее аналогичного эффекта, оказываемого добавками  $\text{ZnEt}_2$  на полимеризацию метакрилатов [221] и N,N-диалкилакриламидов [215], что позволяет предположить координацию  $\text{BEt}_3$  с енолят-анионом активного центра и формирование ат-комплекса, например [219]:



Комpleксы такого же типа образуются, по-видимому, при полимеризации N,N-диалкилакриламидов в присутствии  $\text{BEt}_3$  [220] и  $\text{AlEt}_3$  [222]. Во всех рассмотренных выше случаях, образование таких ат-комплексов приводит к значительному замедлению полимеризации и одновременному подавлению побочных реакций вследствие уменьшения нуклеофильности активного центра.

Аналогичное действие оказывают добавки  $\text{AlEt}_3$  при полимеризации MMA в толуоле при  $-78^{\circ}\text{C}$  под действием *трет*-BuLi [223]. При этом образуются полимеры, обогащенные синдиотактическими последовательностями. При  $[\text{AlEt}_3] : [\text{Li}] \geq 3$  степень синдиотактичности превышает 90% [223]. Высокопольный сдвиг сигналов метиленовых групп в ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектрах  $\text{AlEt}_3$ , при его смешении с инициатором свидетельствует об образовании ат-комплекса [223]. Детальные ЯМР-спектроскопические [224, 225] и квантовохимические [225] исследования структуры модельного активного центра ( $\alpha$ -Li-этилизобутират) в присутствии MMA и  $\text{AlR}_3$  доказали наличие енол-алюминатных ат-комплексов и их участие в полимеризации в качестве активных центров роста цепи:



Использование добавок  $\text{Al}(\text{изо-Pr})_2\text{R}$  с объемными арилоксизаместителями ( $\text{R} = 2,6\text{-ди(тret-бутил)феноксигруппа}$ ) в сочетании с *трет*-BuLi в качестве инициатора позволяет проводить полимеризацию метакрилатов в толуоле при  $0\text{--}40^{\circ}\text{C}$  [226].

Хотя при полимеризации MMA в толуоле в присутствии  $\text{AlEt}_3$  при температуре  $-78^{\circ}\text{C}$  образуются узкодисперсные полимеры, зависимость (3) не является линейной: константа скорости первого порядка  $k'$  резко падает при достижении некоторой степени конверсии мономера (рис. 6) [227, 228]. Это замедление полимеризации не связано с реакциями обрыва, поскольку в дальнейшем процесс протекает с постоянной скоростью.

Как было показано методом ЯМР, причиной такого эффекта является образование межцепных комплексов между противоионами концевых и карбонильными группами серединных мономерных звеньев, приводящее к образованию гель-фракции, не участвующей в полимеризации и находящейся в равновесии с золь-фракцией

[229]. Для его подавления использовали различные основания Льюиса, например 12-краун-4, метилпивалат и метилбензоат [230], а также комплексы  $\text{AlEt}_3$  с тетраалкиламмонийгалогенидами [231–233].

**3.4.6. Полимеризация полярных мономеров в присутствии  $\sigma,\mu$ -лигандов.** Исследования анионной полимеризации метакрилатов в неполярных растворителях показали, что весьма эффективными добавками являются такие  $\sigma,\mu$ -лиганды, как  $\text{Li-[2-(2-метоксиэтокси)]этоксид}$  [234] и  $\text{Li-(2-метокси)этоксид}$  (МЭО-Li) [235]. Добавление  $\text{Li-[2-(2-метоксиэтокси)]этоксида}$  позволяет получить статистический сополимер MMA и *трет*-бутилакрилата, что свидетельствует о значительном повышении реакционной способности енолятных активных центров под действием этого  $\sigma,\mu$ -лиганда [234].

В присутствии МЭО-Li скорость полимеризации MMA в толуоле очень высока ( $k_p > 10^4 \text{ л/моль с}$ ), причем при  $0^\circ\text{C}$  процесс является "живущим". Полимеризация *n*-бутилакрилата в аналогичных условиях имеет "живущий" характер при  $-20^\circ\text{C}$  [235]. Квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности структуры моделируемых молекулами МИБ-Li активных центров показали, что в неполярной среде обменная реакция между гексамерными ассоциатами ( $\text{МИБ-Li})_6$  и ( $\text{МЭО-Li})_6$  протекает экзотермически с образованием смешанного ассоциата ( $\text{МИБ-Li})_1(\text{МЭО-Li})_5$ . Этот смешанный ассоциат, в свою очередь, экзотермически реагирует с MMA, причем в образующемся предреакционном комплексе взаимная ориентация активного центра и мономера очень благоприятна для их взаимодействия, т.е. для протекания реакции роста [191].

**3.4.7. Полимеризация в присутствии неметаллических противоионов.** Как было отмечено выше, сольватация противоионов металлов боковыми группами полиг(мет)акриловых полимеров способствует протеканию побочных реакций (31)–(34). Одна из возможностей их исключения состоит в использовании неметаллических противоионов. Данная идея впервые была предложена Reetz [236–238] и затем развита другими авторами [20, 239], которые использовали системы, состоящие из анионов слабых СН-кислот (тиоляты, малонаты, карбазолиды и т.д.) с противоионами тетрабутиламмония. Однако эти попытки не были

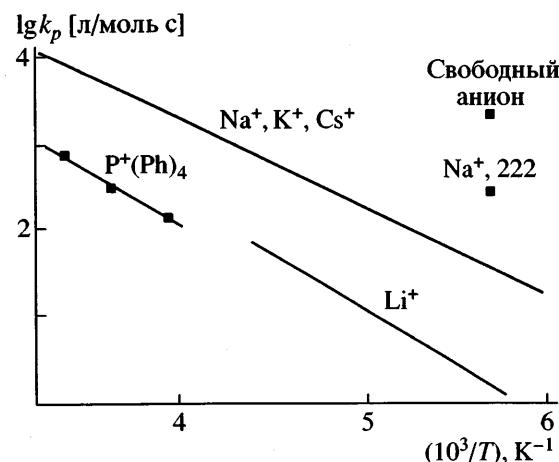
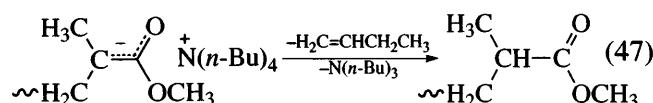


Рис. 7. Аррениусовские зависимости константы скорости роста  $k_p$  при анионной полимеризации MMA в ТГФ в присутствии различных противоионов. © 1997 American Chemical Society [248].

вполне успешными из-за значительных индукционных периодов, низкой эффективности инициирования и довольно широких MMP [20, 239]. Для процессов полимеризации MMA под действием тетрабутиламмониевых солей СН-кислот были также продемонстрированы протекание обрыва цепи по реакции отщепления Хоффмана [239]

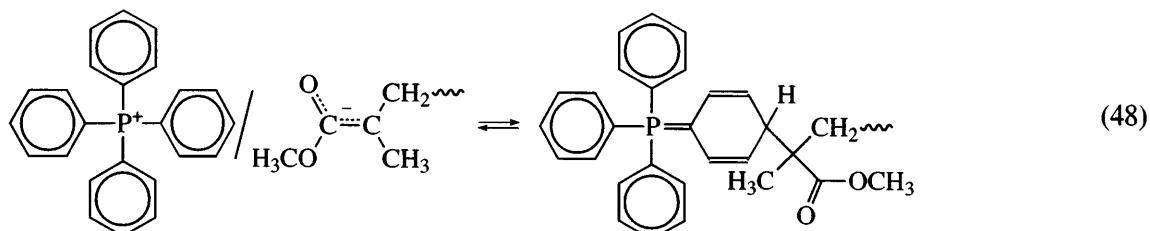


и обратимый характер инициирования [240].

Контролируемый синтез узкодисперсного ПММА удалось провести при повышенной температуре в ТГФ под действием тетрафенилfosfonий-трифенилметанида  $\text{Ph}_3\text{C}^-/\text{PPh}_4^+$  ( $0$ – $25^\circ\text{C}$ ) [241–244], 1-нафтилтрифенилfosfonий-трифенилметанида  $\text{Ph}_3\text{C}^-/\text{PNapPh}_3^+$  ( $20$ – $76^\circ\text{C}$ ) [245, 246] а также бис-(трифенилfosфорилиден)аммоний-трифенилметанида  $\text{Ph}_3\text{C}^-/\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}^+=\text{PPh}_3$  ( $0^\circ\text{C}$ ) [247]. Исследования кинетики полимеризации MMA в ТГФ при  $0^\circ\text{C}$  в присутствии противоиона  $\text{PPh}_4^+$  показали, что порядок реакции по концентрации активных центров равен 0.7 [248]. Кроме того, энергия активации роста цепи, определенная по зависимости  $\lg k_p$  от  $1/T$ , практически такая же, как и в присутствии противоиона  $\text{Li}^+$  (рис. 7). Однако рассчитанная величина константы скоро-

сти роста на ионных парах  $k_{\pm}$  оказалась на два порядка ниже значения, ожидаемого для столь объемного противоиона как  $\text{PPh}_4^+$  [248]. На основании этих данных был сделан вывод о наличии равновесия активных центров с их “спящими” формами.

Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что обеспечивающие рост цепи ионные пары находятся в динамическом равновесии с неактивными илидными формами [244], например, в случае противоиона  $\text{PPh}_4^+$ :



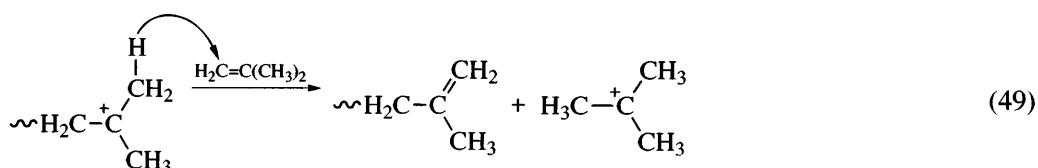
Образование такого же типа илидных структур было доказано и в присутствии противоионов  $\text{PNapPh}_3^+$  и  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}^+=\text{PPh}_3$  [164]. В согласии с экспериментальными данными [241, 244, 246–248], квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности показали [249], что скорость роста определяется структурой противоиона, и она тем выше, чем в большей степени равновесие (48) сдвинуто влево.

Таким образом, правильный выбор инициатора и(или) электронодонорных и электроноакцепторных лигандов позволяет добиться совершенного контроля анионной полимеризации как в полярных, так и в неполярных растворителях.

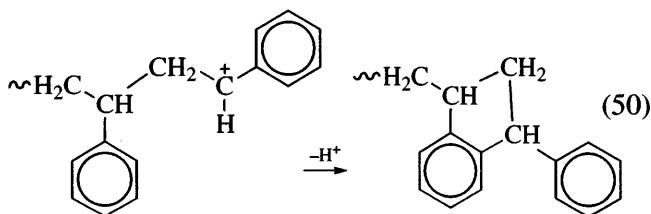
#### 4. “ЖИВУЩАЯ” КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Распространение концепции “живущей” полимеризации на процессы, отличные от анионных, было давней мечтой исследователей, работающих в области синтеза полимеров. Между тем,

теоретический анализ [250] предсказывал невозможность реализации “живущих” процессов в катионной, а тем более в радикальной, полимеризации вследствие нестабильности активных центров, внутренне присущей карбокатионам и свободным радикалам. Нестабильность карбокатионов обусловлена главным образом их высокой склонностью к реакциям передачи цепи на мономер с участием  $\beta$ -протонов [251]. Карбениевые ионы несут только частичный положительный заряд (~20%) на  $sp^2$ -атоме углерода с формально целым положительным зарядом [252]. Остальной положительный заряд распределен между заместителями, стабилизирующими карбокатионный центр, благодаря резонансному и(или) индуктивному эффектам, а также вследствие сверхсопряжения. В результате, хотя карбокатионы очень быстро реагируют с алкенами [253], частично (~10%) положительно заряженные  $\beta$ -атомы водорода (так называемые прото-протоны [7]) конкурируют с карбокатионным центром за мономер:

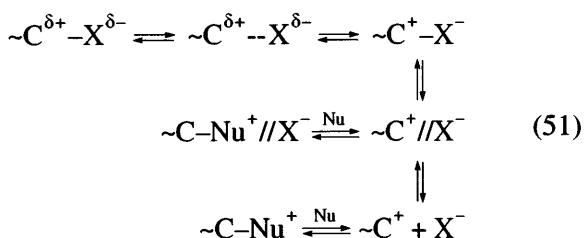


Карбокатионы могут подвергаться атаке, в том числе и внутримолекулярной, со стороны других нуклеофилов, например



что также приводит к передаче цепи на мономер.

В процессах катионной полимеризации обычно существуют такие электрофильные соединения, как свободные карбокатионы  $\sim C^+$ , ониевые ионы  $\sim C-Nu^+$ , образуемые путем реакций карбокатионов с нуклеофилами (простые и сложные эфиры, амины, фосфина и т.д.), контактные  $\sim C^+-X^-$  и разделенные  $\sim C^+//X^-$  ионные пары. Суммарность всех этих находящихся в равновесии (51) соединений образует спектр ионности, называемый спектром Уинстейна [254], в который, согласно современным представлениям [7], включаются также ковалентные соединения  $\sim C^{\delta+}-X^{\delta-}$ , и соединения с поляризованной ковалентной связью  $\sim C^{\delta+}...X^{\delta-}$ .



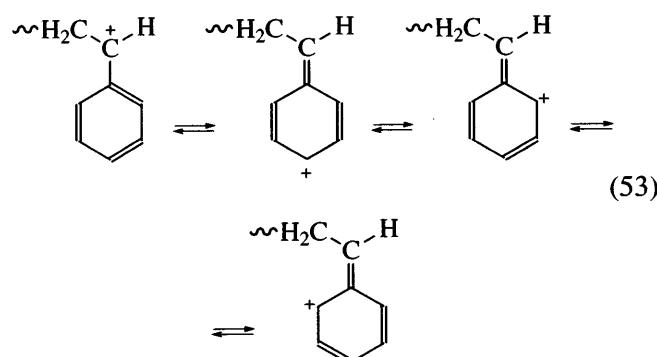
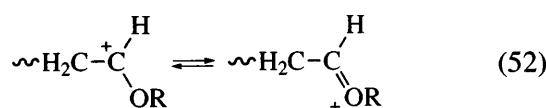
Реакционные способности таких активных по отношению к мономеру центров, как карбокатионы и их ионные пары, близки по величине [253] и весьма высоки. В то же время ониевые ионы и ковалентные соединения, как правило, неспособны к непосредственной реакции с мономером, т.е. их образование из карбокатионов и ионных пар приводит к дезактивации активного центра.

Ясно, что для реализации "живущей" карбокатионной полимеризации необходимы "временная дезактивация" активных центров (или "обратимый обрыв" цепи с переходом активного центра в "спящую форму") и подавление процессов передачи цепи. Для осуществления контролируемой полимеризации с целью получения полимеров с узкими ММР необходим быстрый обмен между

всеми активными и "спящими" формами в спектре Уинстейна (51), скорость которого сравнима со скоростью роста цепи [7, 251, 255, 256]. Выполнение этих условий требует смещения равновесия (51) влево, в сторону соединений с меньшей степенью ионности и(или) с меньшим положительным зарядом на карбокатионном центре. При этом выделяют два типа "живущих" карбокатионных систем [7]: системы, в которых рост цепи происходит на поляризованных ковалентных связях  $\sim C^{\delta+}...X^{\delta-}$ ; системы, в которых "живущий" характер процесса достигается за счет электронодоноров (Matyjaszewski и Sawamoto используют более общий термин "нуклеофилы" [251]); в роли последних может выступать полярный растворитель как диэлектрический континуум и(или) нуклеофильные агенты, добавляемые специально и(или) образующиеся *in situ*.

#### 4.1. Полимеризация на поляризованной ковалентной связи

Первые сообщения о существовании "долгоживущих" активных центров в некоторых карбокатионных системах относятся к полимеризации таких мономеров, как виниловые эфиры [257, 258], стирол и его производные [250, 258, 259]; в этих системах карбокатионный центр резонансно стабилизирован [260]:



В указанных работах сдвиг равновесия (51) в левую часть спектра Уинстейна достигался с помощью использования неполярных растворителей, а также добавок солей с общим противоанионом, например  $n\text{-Bu}_4N^+\text{ClO}_4^-$ , при инициировании полимеризации стирола ацетилперхлоратом [258].

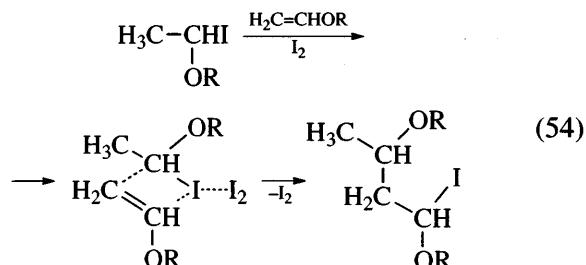
Еще раньше Gandini и Plesch предложили концепцию полимеризации стирола под действием  $\text{HClO}_4$  на ковалентной эфирной связи полистирил-перхлората [261, 262]. В соответствии с их “псевдокатионным” механизмом, позднее изложенном в обзоре [263], полистириловые эфиры любых сильных протонных кислот могут быть активными центрами полимеризации стирола. Однако дальнейшие исследования показали, что полистирил-трифторацетат [264] и полистирил-перхлорат [265] сами по себе не инициируют полимеризацию стирола. Это привело Plesch к выводу о важности “активации” полистирил-трифторацетата [266], что по существу совпадает с предложенной школой Kennedy [7] концепцией “поляризованной” ковалентной связи как активного центра.

Типичным примером, иллюстрирующим эту концепцию, является “живущая” катионная система N-винилкарбазол (ВК)-HI-толуол при  $-40^\circ\text{C}$  [267]. Присоединение HI к ВК происходит быстро и количественно, а образующийся 1-иодэтилкарбазол обладает ковалентной, но достаточно сильно поляризованной связью  $\sim\text{C}^{\delta+}\cdots\text{I}^{\delta-}$ , по которой происходит дальнейшее присоединение мономера. В то же время в полярном растворителе (хлористом метилене) эта связь становится гораздо более ионной, т.е. равновесие (51) сдвигается вправо. В результате полимеризация в системе ВК-HI- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  имеет “живущий” характер только при понижении температуры до  $-78^\circ\text{C}$  или при добавлении соли,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ , что позволяет сдвинуть равновесие (51) влево [267].

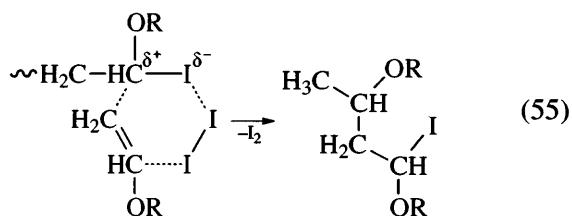
В системе ВК- $\text{I}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$  также наблюдается “живущая” полимеризация при  $-50^\circ\text{C}$ , причем каждая молекула  $\text{I}_2$  инициирует полимерную цепь [268]. Это означает быстрое количественное присоединение иода к ВК с образованием 1,2-диiodэтилкарбазола, на поляризованной связи  $\sim\text{C}^{\delta+}\cdots\text{I}^{\delta-}$  которого наблюдается рост цепи.

“Живущая” катионная полимеризация алкилвиниловых эфиров под действием инициирующей системы HI- $\text{I}_2$  также происходит на поляризованных ковалентных активных центрах. Higashimura с сотрудниками показали, что HI количественно присоединяется к связи  $\text{C}=\text{C}$  виниловых эфиров с образованием 1-иодэтилалкиловых эфиров [269, 270], которые, однако, не полимеризуют виниловые эфиры в отсутствие  $\text{I}_2$ . “Живущая” полимериза-

ция начинается только при добавлении  $\text{I}_2$ , число полимерных цепей при этом равно числу молекул HI на протяжении всего процесса, т.е. вклад в инициирование от аддукта  $\text{I}_2$  и винилового эфира ( $1:1$ ) пренебрежимо мал. На основании этих данных был предложен механизм, согласно которому мономер внедряется в связь C-I 1-иодэтилалкилового эфира, “активированную” иодом [270]:



Другой возможный механизм включает образование шестичленного переходного состояния [271]:



Позднее “живущий” характер полимеризации, т.е. отсутствие процессов передачи цепи, в системах мономер-HI- $\text{I}_2$  и мономер-HI-ZnI<sub>2</sub> [272] было приписано стабилизации карбокатиона противоионами  $\text{I}_3^-$  и  $\text{ZnI}_3^-$  соответственно.

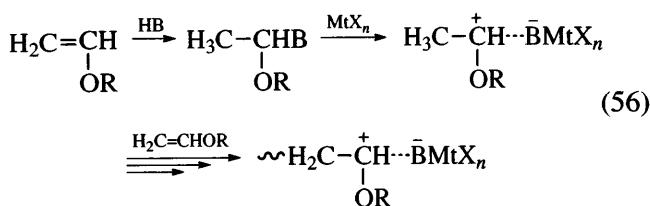
В системах мономер-HI- $\text{I}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$  полимеризация имеет первый порядок по мономеру и по  $[\text{I}_2]_0$  [273, 274]. Это свидетельствует о существовании быстрого обмена между “спящими” связями C-I и центрами роста цепи, активированными молекулами иода. В неполярных растворителях, таких как толуол [275] и гексан [276], порядок полимеризации по мономеру может быть дробным [275] или даже нулевым [276]. На основании приведенных данных был сделан вывод об участии в полимеризации обратимо образующегося продукта реакции между  $\text{I}_2$  и мономером. В работах [276, 277] указанному продукту была приписана природа комплекса с переносом заряда, но это не согласуется с данными о том, что после исчерпания мономера концентрация активных центров быстро падает [278]. Более вероятно, что данный

продукт – замещенный дииодэтан, образующийся путем присоединения иода к связи C=C винилового эфира [257].

Поляризация ковалентной связи C–I, превращающая ее в активный центр “живущей” катионной полимеризации, также может быть достигнута с помощью добавок тетра-алкиламмониевых солей с противоионами  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [279, 280],  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [281]. Их соинициирующая активность может быть объяснена поляризацией связи C–I активного конца за счет образования его комплекса с тетра-*n*-бутиламмониевым катионом –  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})\text{I} \cdots ^+\text{NR}_4^+$ .

#### 4.2. Полимеризация в присутствии электронодоноров

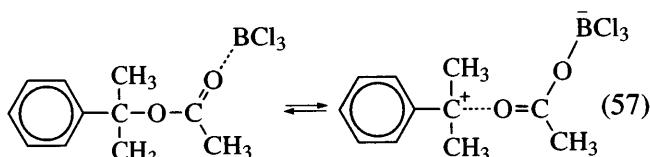
Обобщение механизма инициатор–активатор (54) для инициирующей системы  $\text{HI}-\text{I}_2$  привело к появлению ряда инициирующих систем на основе комбинации протонных кислот (HB) и кислот Льюиса  $\text{MtX}_n$  ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{ZnI}_2$  и т.д.), которые также могут обеспечивать контролируемую полимеризацию благодаря стабилизации карбокатиона нуклеофильными противоионами [251, 273, 282, 283]:



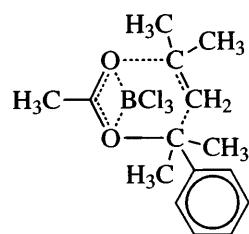
Протонная кислота должна количественно присоединяться к связи C=C мономера, но не инициировать неконтролируемую полимеризацию. Этим условиям удовлетворяют галогеноводородные и карбоновые кислоты. Кислота Льюиса должна эффективно активировать связь C–B, но не должна быть слишком сильной, чтобы не инициировать полимеризацию с примесными протоногенами, например водой. Примерами могут служить инициирующие системы  $\text{HI}-\text{ZnI}_2$  [272, 273, 283] и кумилацетат ( $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCH}_3$ )– $\text{BCl}_3$  [284].

Механизм полимеризации изобутилена под действием второй из этих инициирующих систем вызвал дискуссию в литературе. “Живущий” характер полимеризации в указанной системе не

позволяет представить структуру активного центра в виде ионной пары  $[\text{PhC}(\text{CH}_3)_2]^+[\text{Cl}_3\text{B}-\text{OCOCH}_3]^-$ , поскольку полимеризация на таких ионных парах сопровождается реакциями обрыва и передачи цепи. В связи с этим предполагалось [284], что активным центром является менее реакционноспособный молекулярный комплекс трихлорида бора с карбонильной группой кумилацетата. Реакция роста происходит, согласно работе [284], путем внедрения мономера в простую связь C–O сложного эфира, поляризованную кислотой Льюиса:



Согласно Plesch [285], внедрение молекулы изобутилена протекает через шестичленное циклическое переходное состояние сложной структуры

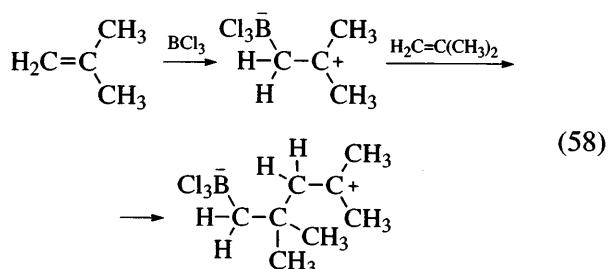


В этом переходном состоянии одновременно с внедрением мономера молекула  $\text{BCl}_3$  переносится со своего начального положения на вновь образующийся в ходе реакции карбонильный атом кислорода.

Несмотря на различия механизмов, предложенных Faust и Kennedy [284], с одной стороны, и Plesch [285] – с другой, общим для них является то, что кислота Льюиса должна катализировать внедрение изобутилена в связь C–O сложного эфира, т.е. энергия активации реакции внедрения мономера должна понижаться в присутствии  $\text{BCl}_3$ . Однако такой катализитический эффект не согласуется с данными квантово-химических расчетов [286].

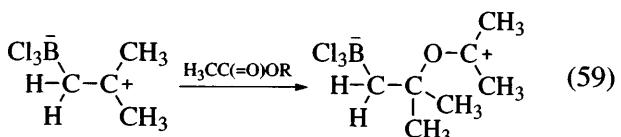
На основании расчетов методом MNDO был впервые предложен [286] механизм прямого инициирования полимеризации изобутилена трихлоридом бора, который был позднее подтвержден экспериментально и уточнен расчетами [287], учитывающими также эффекты сольватации.

Согласно данным [286, 287], трихлорид бора образует стабильный (т. е. соответствующий локальному минимуму поверхности потенциальной энергии) цвиттер-ионный аддукт со связью C=C мономера, который может быть активным центром роста цепи, т. е. способен присоединить молекулу мономера:



Подобный механизм был предложен для полимеризации 3-замещенных инденов тетрахлоридом титана. Для этой системы методами спектроскопии УФ и ЯМР  $^{13}\text{C}$  было доказано образование цвиттер-ионного аддукта  $\text{TiCl}_4$  и индена, катионный центр которого способен к реакции роста цепи [288].

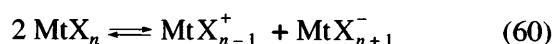
Расчеты также показывают [286], что в соответствии с представлениями Penczek [289] и Matyjaszewski [290] сложный эфир может обратимо присоединяться к катионному активному центру, образуя “спящий”, т.е. стабильный по отношению к реакциям роста, обрыва и передачи цепи, ониевый ион:



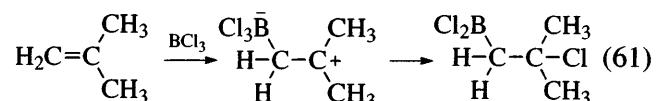
Согласно экспериментальным данным Kennedy с сотрудниками [291–294], не только сложные эфиры, но и такие электронодоноры, как DMAA, ДМСО и ТГФ, стабилизируют активные центры полимеризации изобутилена трихлоридом бора и тетрахлоридом титана в растворе смеси метилхлорида и гексана. При этом эффект стабилизации связан с уменьшением катионности активного центра и коррелирует с электронодонорным числом растворителя [291].

В более полярных средах (смеси метилхлорида и хлористого метилена), как было показано отно-

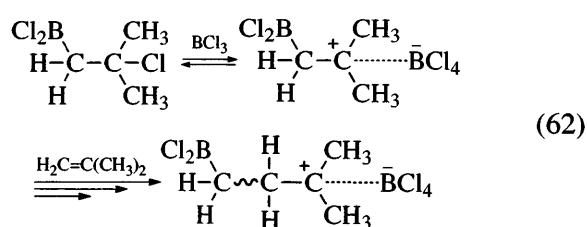
сительно недавно [295],  $\text{BCl}_3$  инициирует полимеризацию изобутилена в отсутствие сокатализаторов. При этом образуются телехелики с группой  $\text{B}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2$  на одном конце цепи и  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  – на другом. Было показано [296], что механизм инициирования через самоионизацию кислоты Льюиса



с последующим присоединением  $\text{MtX}_{n-1}^+$  к мономеру, отстаиваемый Plesch [297–299], не согласуется с кинетикой конверсии мономера в этом процессе. На основе указанных кинетических данных предложена схема протекания процесса через стадию хлорборирования мономера [296], которая в соответствии с приведенными выше кванто-химическими данными [286, 287] может включать промежуточный цвиттер-ионный аддукт  $\text{BCl}_3$  и мономера:

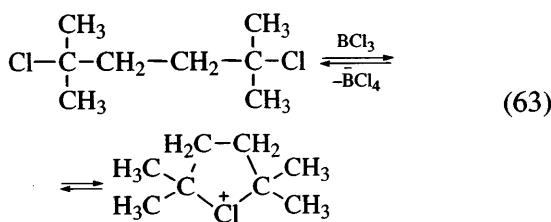


Продукт хлорборирования представляет собой “спящий” активный центр, который при участии другой молекулы  $\text{BCl}_3$  может претерпевать обратимую ионизацию с образованием активной в реакции роста ионной пары, стабилизированной неспецифической сольватацией в полярной среде [287, 296]:

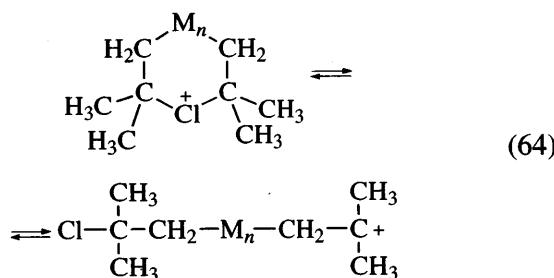


Интересный случай стабилизации карбокатионного центра путем внутримолекулярного образования ониевого иона был обнаружен Kennedy и сотрудниками [300]. Ими было показано, что инициирующая система  $\text{BCl}_3$ –2,5-дихлор-2,5-диметилгексан способна полимеризовать изобутилен, в отличие от системы  $\text{BCl}_3$ – $\text{RCl}$  (где  $\text{R}$  – *tert*- $\text{Bu}$  или другой алкильный заместитель). Это было объяснено обратимым образованием в первой из

систем циклических хлорониевых катионов, относительно устойчивых в присутствии  $\text{BCl}_4^-$ ,



доказательство возможности образования которых было получено с помощью квантово-химических расчетов [301]. По этим данным, процесс полимеризации должен включать равновесие между "спящей" хлорониевой формой растущих цепей, не способной к реакции роста, но зато стабильной к дезактивации под действием  $\text{BCl}_4^-$ , и их активной карбениевой формой, способной присоединять мономер ( $\text{M}-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), но подвергающейся быстрой дезактивации:



#### 4.3. Особенности кинетики и молекулярно-массовых характеристик при контролируемой катионной полимеризации

В настоящее время широко известно [251, 256, 260], что обратимые процессы обрыва и передачи цепи происходят в тех катионных и радикальных системах, которые сегодня классифицируют как "живущие". Была предложена концепция "квазиживущей" полимеризации [302, 303]; в соответствии с этой концепцией в системе с динамическим равновесием (51) между активными и "спящими" соединениями отсутствует необратимый обрыв цепи, а передачи цепи на мономер можно избежать, если концентрация мономера достаточно низка. С использованием такого подхода была осуществлена контролируемая гомополимеризация стирола и *n*-*трет*-бутилстирола в системе кумилхлорид ( $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ )– $\text{BCl}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-50^\circ\text{C}$  [304], изобутилена в системе кумилхлорид– $\text{TiCl}_4$  в смеси гексана с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (объемное соотношение

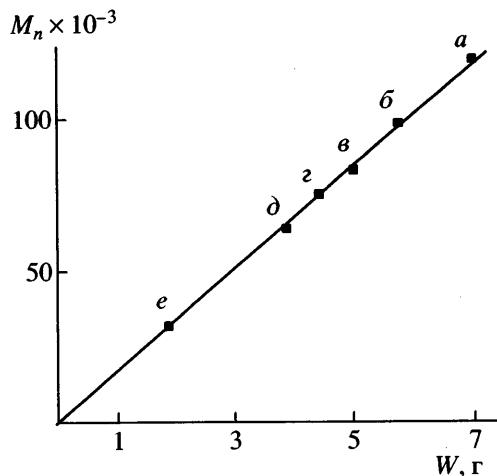


Рис. 8. Зависимость  $M_n$  от весового количества израсходованного мономера  $W$  при катионной полимеризации изобутилена в системе *n*-дикумиловый эфир– $\text{TiCl}_4$  в смеси гексана с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (объемное соотношение 60 : 40) при  $-80^\circ\text{C}$ .  $[\Pi_0 = 2.56 \times 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{TiCl}_4] = 4 \times 10^{-2}$  моль/л; конверсия в каждой точке 100%;  $M_w/M_n = 1.09$  (а), 1.10 (б, г, д), 1.17 (г) и 1.11 (е) [308].

60:40) при  $0^\circ\text{C}$  [305], изобутилвинилового [306] и метилвинилового эфира [307] в системе *n*-дикумилхлорид ( $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{C}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ )– $\text{AgSbF}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-70^\circ\text{C}$ . Во всех случаях полидисперсность полимеров была достаточно высокой ( $X_w/X_n < 2$  [304, 305],  $X_w/X_n = 1.4$ – $1.7$  [306, 307]); это было объяснено участием в полимеризации нескольких типов активных центров, сильно различающихся по реакционной способности.

Что касается полимеризации виниловых эфиров под действием инициирующей системы  $\text{HI}$ – $\text{I}_2$ , то, хотя в указанных процессах ММ линейно возрастает с конверсией мономера, а образующиеся полимеры сравнительно узкодисперсны ( $X_w/X_n = 1.08$  [269]), ММ полимера остается весьма низкой ( $M_n < 20000$  [269]). Имеющиеся литературные данные о получении достаточно высокомолекулярных ( $M_n > 100000$ ) и узкодисперсных ( $X_w/X_n < 1.1$ ) полимеров в процессах катионной полимеризации виниловых мономеров включают в себя полимеризацию изобутилена при  $-80^\circ\text{C}$  под действием инициирующей системы *n*-дикумиловый эфир ( $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_3)_2\text{C}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ )– $\text{TiCl}_4$  в смеси гексана с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (объемное соотношение 60 : 40) ( $M_n \leq 126000$ , рис. 8) [308], полимеризацию  $\alpha$ -метилстирола в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^\circ\text{C}$  в системе  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}-\text{SnBr}_4$  ( $M_n \leq 110000$ ,

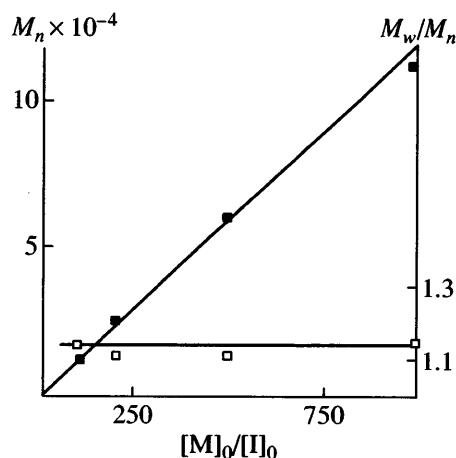
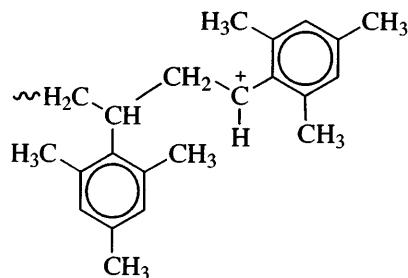


Рис. 9. Зависимости  $M_n$  (тёмные точки) и  $M_w/M_n$  (светлые) от отношения  $[M]_0 : [I]_0$  в катионной полимеризации  $\alpha$ -метилстирола, инициированной системой  $H_3CCH(OCH_2CH_2Cl)Cl-SnBr_4$ , в  $CH_2Cl_2$  при  $-78^\circ C$ .  $[I]_0 = 2.55 \times 10^{-3}$  моль/л;  $[SnBr_4] = 2 \times 10^{-2}$  моль/л, конверсия в каждой точке 100%. © 2000 American Chemical Society [309].

рис. 9) [309], полимеризацию 2,4,6-триметилстирола под действием его аддукта с  $HCl$  ( $(H_3C)_3C_6H_2CH(CH_3)Cl$ ) в присутствии  $BCl_3$  при  $-40^\circ C$  в  $CH_2Cl_2$  ( $M_n > 104000$ ) [310].

Интересно, что замена  $BCl_3$  в последней системе на гораздо более сильную кислоту Льюиса ( $GaCl_3$ ) приводит к количественной ионизации инициатора. Полимеризация в присутствии  $GaCl_3$  является “живущей”, т.е. не сопровождается реакциями обрыва и передачи цепи, поскольку карбокатионные активные центры 2,4,6-триметилстирола



не могут претерпевать индановую циклизацию (50) и поэтому очень стабильны [310]. Тем не менее, полученные полимеры имеют широкие ММР ( $X_w/X_n \approx 2$ ), что, по-видимому, связано с очень быстрым протеканием полимеризации (полная конверсия мономера достигается за несколько секунд),

т.е. с последствиями недостаточно эффективного перемешивания, локального разогревания и т.д. В то же время в присутствии  $BCl_3$  полимеризация протекает гораздо медленнее (полная конверсия мономера достигается за 30–60 мин), но является контролируемой, так как активные карбокатионные центры претерпевают реакции обратимого обрыва под действием  $BCl_4^-$ , и дает полимеры с очень узкими ММР [310].

Кинетика “живущей” катионной полимеризации наиболее детально была изучена на примере изобутилена. Варьировали природу инициатора, добавок и растворителя. Во всех случаях кинетический порядок по инициатору равен единице [260]. Порядок реакции по мономеру также был равен единице в большинстве случаев, хотя имеются также сообщения о нулевом порядке [291, 311–315]. Порядок реакции по кислоте Льюиса зависит от ее природы и таких экспериментальных условий, как концентрация инициатора. Так, в системах, инициированных  $TiCl_4$ , порядок реакции по кислоте Льюиса равен двум при  $[TiCl_4]_0 > [I]_0$ , что свидетельствует об образовании ионных пар с димерным противоионом  $Ti_2Cl_9^-$ , и единице при  $[TiCl_4]_0 \leq [I]_0$  [316]. В случае использования  $BCl_3$  порядок реакции по кислоте Льюиса близок к единице при низких  $[BCl_3]$ , но понижается с ростом  $[BCl_3]$  [317]. При полимеризации 2,4,6-триметилстирола в присутствии  $GaCl_3$  методом ЯМР-спектроскопии было доказано образование димерных противоионов  $Ga_2Cl_7^-$ , но кинетика полимеризации не была изучена из-за слишком быстрого протекания процесса [310].

Степень контролируемости полимеризации и ширина ММР определяются положением динамического равновесия (51) между “спящими” ковалентными и активными карбокатионными соединениями и скоростью обмена между ними. В настоящее время участие ионных соединений в реакциях роста экспериментально доказано даже для процессов, механизм которых ранее определялся как “псевдокатионный” или механизм “внедрения” [311, 318–320]. В “контролируемых” системах с обратимым обрывом и без передачи цепи можно ввести число  $l = (k_p/k_t)[M]$  мономерных звеньев, присоединяемых активным центром за один “продуктивный” период, т.е. среднее время между последовательными актами “пробужде-

ния" (активации) и "засыпания" (дезактивации) центра роста ( $k_p$  и  $k_t$  – константы скорости роста и обратимого обрыва цепи соответственно,  $[M]$  – концентрация мономера). При  $l \gg 1$  ММР определяется выражением [321]

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{l}{X_n} \quad (65)$$

Видно, что при достаточно больших молекулярных массах  $M_w/M_n < 1.1$  даже при  $l = 25$  [308, 321].

Процессы передачи цепи на мономер и протонного инициирования различными протоногенными примесями могут быть подавлены с помощью "протонных ловушек", т.е. таких оснований, которые легко перехватывают элиминированные  $\beta$ -протоны, но не взаимодействуют с другими нуклеофилами, например, стерически затрудненных аминов (2,6-ди-*трет*-бутилпиридин, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридин, 2,4,6-три-*трет*-бутилпиридин и т.д.) [7, 322, 323]. При этом следует учитывать, что, хотя в присутствии таких протонных ловушек ММР полимеров сужается [324, 325], скорость полимеризации резко падает [323], а ММ полимера также может понижаться [326, 327].

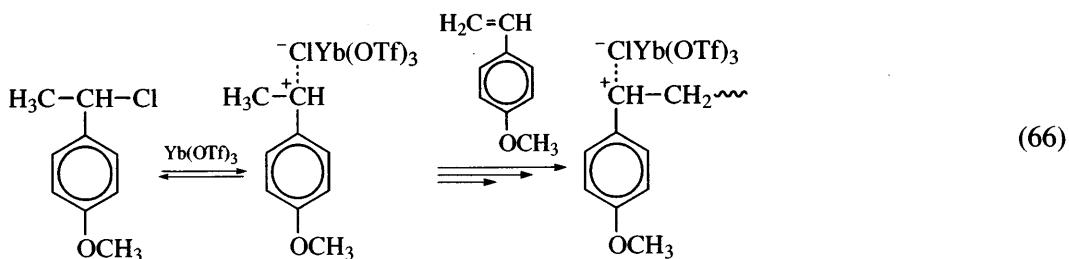
Изучение полимеризации в системе изобутилен-2-хлор-2,4,4-тrimетилпентан-TiCl<sub>4</sub>-2,6-ди-*трет*-бутилпиридин в смеси гексана с CH<sub>3</sub>Cl при -80...-25°C показало [322], что кажущаяся энергия активации процесса, определенная по температурной зависимости  $k_p$ , отрицательна и составляет -35...-29 кДж/моль в зависимости от соотношения гексана и CH<sub>3</sub>Cl. При температурах ниже -60°C полимеризация имеет "живущий" харак-

тер, а выше -40°C наблюдается обрыв цепи из-за необратимого захвата протонными ловушками  $\beta$ -протонов, элиминируемых активными центрами. Отрицательные кажущиеся энергии активации в этой и других системах [328] обычно связывают с тем, что степень ионизации активных центров повышается с понижением температуры [322].

#### 4.4. Новые "живущие" катионные системы

Долгое время считали, что для инициирования катионной полимеризации кислотами Льюиса необходим протоногенный сокатализатор, чаще всего вода, который, однако, в сверхкатализических количествах ингибирует катионную полимеризацию, а в еще больших разлагает инициаторы [329]. В последнее время были найдены системы, позволяющие осуществлять "живущую" катионную полимеризацию в воде или в полярных водосодержащих растворителях [330-339]. В указанных системах в качестве катализаторов используют устойчивые к воде кислоты Льюиса.

В одном из подходов в качестве кислот Льюиса применяют трифлаты (трифторметансульфонаты) редкоземельных металлов, которые хорошо растворимы в воде благодаря большому ионному радиусу и высокому координационному числу этих металлов и проявляют в ней высокую льюисовскую кислотность [330-335]. Типичным примером является иттербий-трифлат Yb(OTf)<sub>3</sub> (OTf = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), который в сочетании с HCl-аддуктами виниловых эфиров и *n*-аллоксистиролов инициирует катионную полимеризацию этих мономеров:



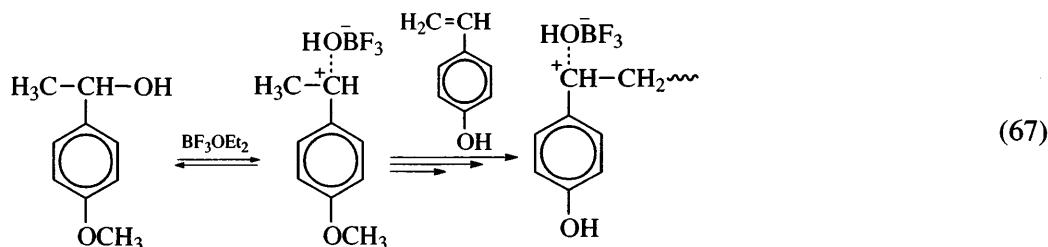
Полимеризацию проводят в водной суспензии или эмульсии (с использованием тетраалкиламмониевых солей в качестве поверхностно-актив-

ных добавок), причем карбокатионные активные центры устойчивы в органической фазе, окруженной водой. Трифлаты цинка и меди также мо-

гут инициировать катионную полимеризацию, но они проявляют меньшую активность по сравнению с трифлатами редкоземельных металлов [330].

Другой подход применяют для гомогенной полимеризации незащищенного *n*-гидроксистирола

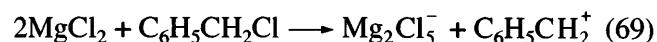
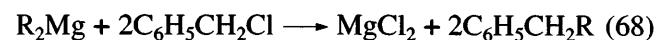
в ацетонитриле, содержащем избыток воды [336–338]. В качестве кислоты Льюиса используют обычный и наиболее часто применяемый в катионных процессах эфират трехфтористого бора в сочетании с OH<sup>−</sup>-содержащим инициатором:



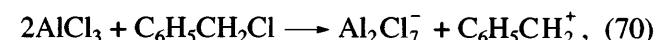
Такой же подход использовался и для полимеризации *n*-хлорметилстирола [339]. При этом впервые удалось осуществить катионную полимеризацию указанного мономера, не сопровождаемую побочными реакциями хлорметильных групп. Было показано, что добавки воды (электронодонор) и тетра-*n*-бутиламмоний гидроксида (источник OH<sup>−</sup>-ионов) приводят к сужению MMP [339].

В заключение отметим весьма интересный случай протекания катионной полимеризации под действием, казалось бы, типично анионных инициаторов – диалкилмагниевых производных [340]. Хорошо известна способность последних инициировать анионную полимеризацию (мет)акриловых эфиров [341, 342], винилпиридинов [343], N,N-диметилакриламида [344] и т.д. Однако в присутствии соединений с подвижным атомом галогена соединения R<sub>2</sub>Mg оказались способны инициировать катионную полимеризацию. Так, изобутилен полимеризуется под действием *n*-Bu<sub>2</sub>Mg–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl в гептане или толуоле при мольном соотношении Cl:Mg ≥ 4 : 1 [340]. Смесь *n*-Bu<sub>2</sub>Mg–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl инициирует гомополимеризацию стирола и *n*-хлорметилстирола, а также сополимеризацию стирола с изобутиленом и *n*-хлорметилстиролом. (В этой связи следует напомнить, что соединения R<sub>2</sub>Mg не инициируют полимеризацию стирола в неполярных средах [90, 91, 94]). Образующиеся полимеры содержат концевые бензильные группы, что свидетельствует об инициировании бензильными катионами. Наиболее вероятный механизм формирования по-

следних связан с реакцией образующегося *in situ* MgCl<sub>2</sub> с бензилхлоридом [340]:



По данным квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности [340], реакция (69) более выгодна, чем аналогичная реакция с AlCl<sub>3</sub>,



который широко используют как сокатализатор в катионных инициирующих системах типа MtX<sub>n</sub>–RX [7, 148, 251, 345].

Важно отметить, что после завершения полимеризации изобутилена в системе *n*-Bu<sub>2</sub>Mg–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl (толуол, −50°C) добавление в эту же систему N,N-диметилакриламида или винилпиридина вызывает их быструю полимеризацию с выходом 50–60%. Кроме того, при введении N,N-диметилакриламида в смесь изобутилен–*n*-Bu<sub>2</sub>Mg–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl происходит быстрая количественная полимеризация N,N-диметилакриламида с последующей медленной полимеризацией изобутилена. Таким образом, впервые была доказана возможность существования в системе анионных и катионных активных центров [340]. Применение известных средств контроля реакционной способности анионных и катионных активных центров в таких системах представляется крайне интересным. Управление одновременно протекающими катионным и анионным процессами открывает

широкие перспективы для синтеза новых сополимерных систем, например, статистических сополимеров типично катионных мономеров, в частности изобутилена, с типично анионными мономерами, например, (мет)акрилового ряда.

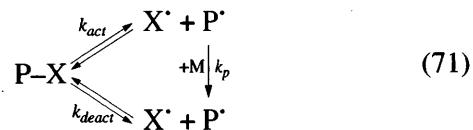
## 5. "ЖИВУЩАЯ" РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Долгое время "живущие" условия полимеризации были достижимы только в ионных полимеризационных процессах, рассмотренных выше. Однако такие процессы применимы только к весьма ограниченному набору мономеров, зачастую требуют высокой степени очистки реагентов и растворителей, а также низких температур. Все это затрудняло широкое практическое применение "живущих" полимеризационных процессов. Ответом на возникшую острую потребность в более удобных для практики методах "живущей" и контролируемой полимеризации явилось открытие и совершенствование способов контроля радикальной полимеризации широкого ряда мономеров, протекающих при более "удобных" температурах и достаточно мало чувствительных к наличию примесей, в том числе воды.

Значительную роль в становлении "живущей" радикальной полимеризации как метода управляемого синтеза полимерных систем сложной архитектуры сыграло развитие подходов к контролю органических радикальных реакций [346]. Как и в случае ионных процессов, для реализации контролируемой радикальной полимеризации и получения узкодисперсных полимеров требуется быстрое инициирование и быстрый обмен между находящимися в равновесии активными и "спящими" центрами роста. Необходимо подчеркнуть, что контролируемая радикальная полимеризация всегда сопровождается реакциями рекомбинационного обрыва, которые отсутствуют в ионных процессах. Поэтому для радикальных процессов часто используют термины "контролируемая" или "контролируемая/живущая" полимеризация в отличие от истинно "живущей" [347]. Однако сдвиг равновесия между различными формами центров роста в сторону "спящих" форм обеспечивает понижение концентрации свободных радикалов и, как следствие, значительное подавление процессов рекомбинационного обрыва. Поэтому мы будем в дальнейшем для краткости и общности называть все эти процессы "живущими" в соответствии с терминологией, принятой в недавнем полном обзоре [348].

### 5.1. Фундаментальные аспекты "живущей" радикальной полимеризации

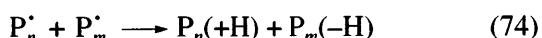
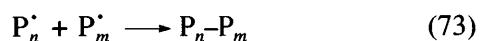
С точки зрения механизма "живущая" радикальная полимеризация отличается от обычной наличием обратимого процесса дезактивации растущих макрорадикалов  $P^\cdot$  или обратимого ингибирования [349, 350], т.е. перевода их в "спящие живущие" цепи  $P-X$ , которые могут быть вновь активированы посредством термического, фотохимического и(или) химического воздействия:



Следует подчеркнуть, что обычная свободнорадикальная полимеризация в отличие от "живущей" характеризуется быстрым обрывом (время жизни активных центров составляет несколько секунд, а время полимеризации – несколько часов), но в отличие от контролируемой – медленным инициированием (часто менее 50% инициатора расходуется к концу процесса). Для преодоления этих препятствий на пути к "живущей" и контролируемой радикальной полимеризации используют три главных подхода [346].

1. Инициатор  $P_0-X$  должен быть близок по структуре к концевому звену "спящей" формы "живущей" цепи  $P-X$  (иногда он образуется *in situ* на ранних стадиях полимеризации). В противном случае инициирование часто оказывается медленным и неэффективным.

2. Концентрация растущих макрорадикалов  $[P^\cdot]$  должна быть очень низкой [348]. Только при этом условии отношение скоростей роста и обрыва  $R_p/R_t$  достаточно велико благодаря тому, что реакция роста цепи (72) имеет первый порядок по концентрации активных центров, а рекомбинационный обрыв (73) и диспропорционирование макрорадикалов (74) путем передачи радикала  $H^\cdot$  от одного активного центра к другому – второй:



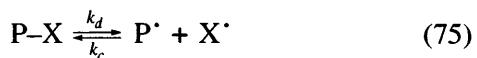
Например, в случае полимеризации стирола при  $100^\circ\text{C}$   $R_p/R_t = 1000$  при  $[P^\cdot] = 10^{-7}$  моль/л [346].

3. Противорадикал  $X^\cdot$ , который обратимо реагирует с активным центром, переводя его в “спящую” форму, должен быть стабилен (не реагировать сам с собой и с мономером и не подвергать активный макрорадикал  $P^\cdot$  реакции диспропорционирования), и его концентрация должна значительно превышать концентрацию растущих макрорадикалов. При этом, поскольку равновесие (71) сильно сдвинуто влево, “живущие” цепи, под которыми понимается совокупность активных ( $P^\cdot$ ) и “спящих” ( $P-X$ ) форм, проводят подавляющую часть времени в “спящем” состоянии. Каждая цепь активируется в среднем один раз в течение времени  $k_{act}^{-1}$  ( $10-10^3$  с) и находится в активном состоянии в течение времени  $k_{deact}^{-1}$  ( $10^{-4}-10^{-3}$  с). Суммарное время пребывания в активном состоянии должно быть существенно меньше времени жизни радикала при обычной полимеризации (несколько секунд), иначе к концу полимеризации накопится значительная доля “мертвых” цепей. Поэтому целевые степени полимеризации в “живущем” радикальном процессе составляют обычно несколько сотен. Превысить данный предел можно только ценой очень большой длительности полимеризации при очень низких  $[P^\cdot]$ .

### 5.2. Классификация механизмов “живущей” радикальной полимеризации

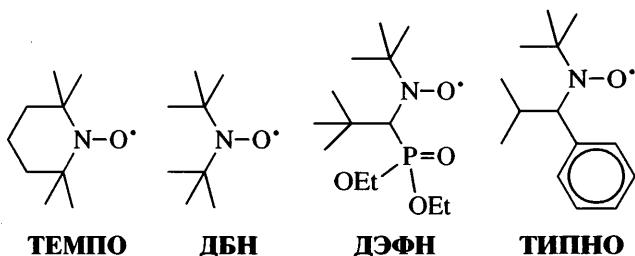
Известные к настоящему времени процессы “живущей” радикальной полимеризации классифицируются по механизму обратимого процесса активации (71), который может быть трех типов [348].

#### 1. Диссоциация–рекомбинация.



В этом случае  $k_{act} = k_d$ ,  $k_{deact} = k_c[X^\cdot]$ . В качестве стабильных противорадикалов наиболее часто применяют нитроксильные радикалы, приведен-

ные ниже (более полный перечень применявшихся структур представлен в обзоре [348]):

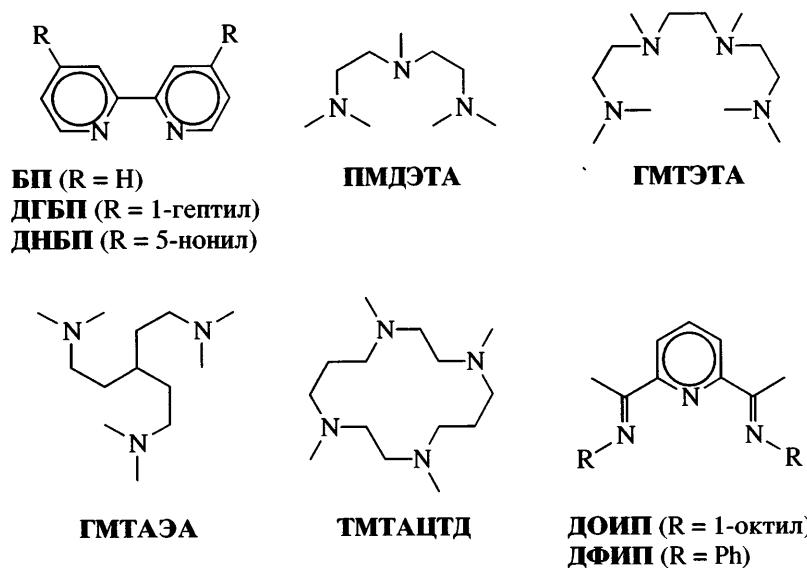


Источником нитроксильных радикалов могут служить синтезируемые специально так называемые “спящие” инициаторы, алcoxамины ( $P_0-X = R-\text{ONR}_1\text{R}_2$ ), причем в процессах полимеризации того или иного мономера часто используют алcoxамины, которые содержат близкий по структуре к активному центру роста радикал  $R$  [348]. Такие инициаторы  $P_0-X$  часто называются инифертерами от английского термина “iniferter” (INITiation, transFER, TERmination), поскольку они образуют активный в реакции роста радикал  $P_0^\cdot$  (инициирование), реагируют с растущим макрорадикалом  $P^\cdot$  (обратимая передача цепи) и генерируют прерывающий рост цепи радикал  $X^\cdot$  (обратимый обрыв цепи) [351].

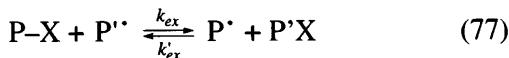
#### 2. Перенос атома.



В данном случае  $k_{act} = k_a[A]$ ,  $k_{deact} = k_{da}[AX^\cdot]$  ( $A$  – активатор,  $AX^\cdot$  – дезактиватор, представляющий собой достаточно стабильный радикал, не способный к инициированию и саморекомбинации). В большинстве известных процессов этого типа, называемых радикальной полимеризацией с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP [352]),  $X = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ , а активатор  $A$  представляет собой комплекс галогенида переходного металла в низшей степени окисления ( $MtX_n-L$ ), например  $\text{CuX-L}$ ,  $\text{RuX}_2\text{-L}$  и др. Стабильный радикал  $AX^\cdot$  – это комплекс галогенида того же металла в высшей степени окисления ( $MtX_{n+1}\text{-L}$ ), соответственно  $\text{CuX}_2\text{-L}$ ,  $\text{RuX}_3\text{-L}$  и др. Некоторые из лигандов  $L$ , используемых в этих комплексах, представлены ниже.



### 3. Вырожденная передача цепи.



В случае, когда радикалы  $P^{\cdot}$  и  $P^{\cdot\cdot}$  кинетически эквивалентны,  $k_{ex} = k'_{ex}$  и  $k_{act} = k_{ex}[P^{\cdot}]$ ,  $k_{deact} = k_{ex}[P-X]$ . Термическая диссоциация “спящих” цепей (уравнение (75)) также может вносить вклад в процесс активации, и в этом случае  $k_{act} = k_d + k_{ex}[P^{\cdot}]$ .

Передача атома или группы X от радикала к радикалу может происходить в одну стадию (например, при  $X=I$ ) или с образованием кинетически значимого промежуточного радикала,  $P-(X^{\cdot})-P'$ , когда X представляет собой соединение с двойной связью, способной реагировать с макрорадикалом  $P^{\cdot}$ . В последнем случае говорят о полимеризации путем обратимого присоединения и фрагментации (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer – RAFT [353]), а соединение X называют агентом передачи цепи. В качестве агентов передачи цепи наиболее известны сложные дитиоэфиры, а также тритиокарбонаты, ксантаты и дитиокарбаматы:  $RSC(=S)Z$ , где R = бензил, 1-фенилэтан, кумил, *tert*-бутил, этилизобутират-2-ил; Z =  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $NEt_2$ ,  $OEt$ ,  $OC_6H_5$ ,  $OC_6F_5$ , пиррол-1-ил. Возможно применение и некоторых других соединений с двойной связью, например 1,1-дифенилэтенена [354].

Для успешной реализации RAFT необходимо, чтобы промежуточный радикал  $P-(X^{\cdot})-P'$  не участвовал в инициировании и рекомбинационном обрыве цепи, а его концентрация все время оставалась низкой, т.е. чтобы скорость его фрагментации была достаточно высокой.

### 5.3. Кинетика и полидисперсность в процессах “живущей” радикальной полимеризации

Легко можно показать [348, 355], что при выполнении условия

$$k_{act}[P-X] = k_{deact}[P^{\cdot}] \quad (78)$$

[ $X^{\cdot}$ ] постоянна во времени, а [ $P^{\cdot}$ ]  $\sim t^{-1/3}$ , т.е. достаточно медленно падает с течением времени. Поэтому режим полимеризации, определяемый условием (78), называют квазистационарным. Такой режим устанавливается в какой-то момент времени из-за накопления “мертвых” цепей вследствие необратимого рекомбинационного обрыва (73) и связанного с этим падения [ $P^{\cdot}$ ] и накопления избытка стабильных радикальных соединений ( $X^{\cdot}$  – в процессе диссоциации – рекомбинации или  $A X^{\cdot}$  – в процессе переноса атома). В этом состоит суть так называемого эффекта стабильного радикала (persistent radical effect – PRE), кинетические последствия которого в “живущей” радикальной полимеризации были детально проанализированы Fischer [356–360]. С дальнейшим течением времени, однако, [ $P^{\cdot}$ ] становится слиш-

ком низкой, чтобы поддерживать полимеризацию. Поэтому целесообразно добавлять обычный инициатор, скорость инициирования которого  $R_i \ll k_d[P-X]$  и который на поздних стадиях процесса позволяет поддерживать значение  $[P^\cdot]$  на уровне, обеспечивающем равенство скоростей инициирования и обрыва:

$$R_i = k_i[P^\cdot]^2 \quad (79)$$

( $k_i$  – константа скорости обрыва). Это приводит к ускорению полимеризации и сужению ММР [348, 355].

**5.3.1. Полимеризация с обратимой диссоциацией и рекомбинацией.** В случае выполнения условия квазистационарности (78) на ранних стадиях полимеризации с обратимой диссоциацией и рекомбинацией ( $t$  не слишком велико), когда доля “мертвых” цепей мала, т.е.  $[P-X] = [P-X]_0 = [P_0-X]_0 = [I]_0$ , при  $R_i = 0$ ,  $[X^\cdot]_0 = 0$  соблюдается следующая степенная зависимость [357–361]:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{3}{2} k_p \left( \frac{K[I]_0}{3k_t} \right) t^{2/3}, \quad (80)$$

где  $K = k_d/k_c$ .

В предельном случае, когда  $[X^\cdot]_0 \gg (3k_t K^2 [I]_0^2 t)^{1/3}$ , зависимостью  $[P^\cdot]$  от времени можно пренебречь и получить линейную зависимость [362]

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \left( \frac{k_p K [I]_0}{[X^\cdot]_0} \right) t, \quad (81)$$

которую часто используют для экспериментального определения  $K$ . При не очень больших  $[X^\cdot]_0 > 0$  зависимость  $\ln([M]_0/[M]_t)$  от времени будет иметь показатель степени между 2/3 и 1, зависящий от  $[X^\cdot]_0$  и  $t$ .

При  $R_i > 0$ ,  $[X^\cdot]_0 = 0$  происходит переход степенной зависимости (80) при малых  $t$  ( $R_i^{3/2} t / (k_t K^2 [I]_0^2)^{1/2} < 0.1$ ) [348] к линейной зависимости (82) при больших  $t$  ( $R_i^{3/2} t / (k_t K^2 [I]_0^2)^{1/2} > 1$ ), совпадающей с таковой для обычной полимеризации [363–365], когда  $[P^\cdot]$  постоянна и, согласно уравнению (79), равна  $(R_i/k_t)^{1/2}$ :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p [P^\cdot] t = k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} t \quad (82)$$

Время перехода от зависимости (80) к зависимости (82) определяется выражением [366]

$$t_{cross} = \frac{(k_t K^2 [I]_0^2)^{1/2}}{3 R_i^{3/2}} \quad (83)$$

Для систем с постоянной  $[P^\cdot]$ , кинетика которых описывается линейными уравнениями (81) или (82), полидисперсность полимера в процессах диссоциации–рекомбинации и переноса атома может быть представлена как функция степени конверсии мономера  $x$  [348, 367, 368]:

$$\begin{aligned} \frac{X_w}{X_n} &= 1 + \frac{1}{X_n} + \frac{F(x)}{k_{act} t} = \\ &= 1 + \frac{1}{X_n} + \left( \frac{2-x}{x} \right) \left( \frac{k_p [I]_0}{k_{deact}} \right), \end{aligned} \quad (84)$$

причем  $\left(1 - \frac{2}{x}\right) \ln(1-x) = F(x) \rightarrow 2$  при  $x \rightarrow 0$ .

Таким образом, минимальная полидисперсность достигается при  $x = 1$ , когда  $X_n = [M]_0/[I]_0$ :

$$\left( \frac{X_w}{X_n} \right)_{min} = 1 + \frac{[I]_0}{[M]_0} + \frac{k_p [I]_0}{k_{deact}} \quad (85)$$

В системах с  $[P^\cdot] \sim t^{-1/3}$ ,  $[X^\cdot]_0 = 0$ , кинетика которых описывается степенным уравнением (80), полидисперсность зависит от  $x$  следующим образом [348, 358]:

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{1}{X_n} + \frac{\operatorname{erf}(-2 \ln(1-x))^{1/2}}{x^2} \left( \frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_d k_c k_t} \right)^{1/2}, \quad (86)$$

где  $\operatorname{erf}(u) = \int_0^u e^{-z^2} dz$ .

**5.3.2. Полимеризация с обратимым переносом атома.** Для ATRP-процессов справедливы все уравнения, приведенные выше для процессов диссоциации–рекомбинации, с заменой  $X^\cdot$  на  $AX^\cdot$ ,  $k_d$  на  $k_a[A]$  и  $k_c$  на  $k_{da}$  [348, 355].

**5.3.3. Полимеризация с вырожденной передачей цепи.** В этом случае радикальные центры роста генерируются путем обычного иницииро-

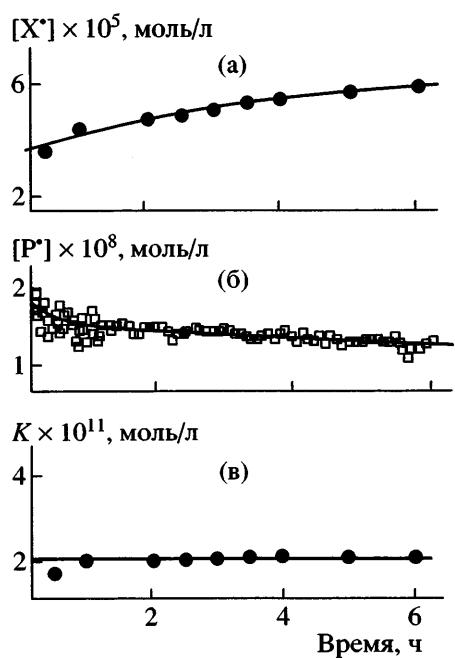


Рис. 10. Зависимости  $[X^\cdot]$  (а),  $[P^\cdot]$  (б) и  $K$  (в) от времени в процессе полимеризации стирола при 125°C.  $[\text{ПС-ТЕМПО}]_0 = 0.036$  моль/л. © 1996 American Chemical Society [364].

вания. Поэтому при отсутствии замедления RAFT-полимеризации, иногда наблюдаемого [369, 370] из-за медленной фрагментации промежуточного радикала  $P-(X^\cdot)-P'$  [371] или его участия в обрыве цепи путем рекомбинации с растущим макрорадикалом  $P^\cdot$  [372, 373], выполняется соотношение (82). Полидисперсность в ходе процесса с вырожденной передачей цепи изменяется так [348, 367, 374, 375]:

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{1}{X_n} + \frac{2-x}{C_{ex}x} \quad (87)$$

$$\left(\frac{X_w}{X_n}\right)_{\min} = 1 + \frac{[I]_0}{[M]_0} + \frac{1}{C_{ex}} \quad (88)$$

Здесь  $C_{ex} = k_{ex}/k_p$  – константа передачи, характеризующая тот или иной агент передачи цепи. Видно, что эффективные агенты передачи цепи, обеспечивающие получение узкодисперсных полимеров, должны иметь большие значения  $C_{ex}$ .

#### 5.4. “Живущая” радикальная полимеризация с диссоциацией и рекомбинацией

##### 5.4.1. Полимеризация стирола с участием нитроксильных радикалов. В оригинальной работе

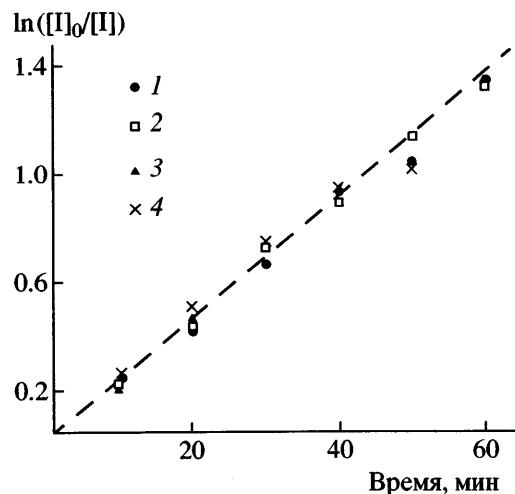


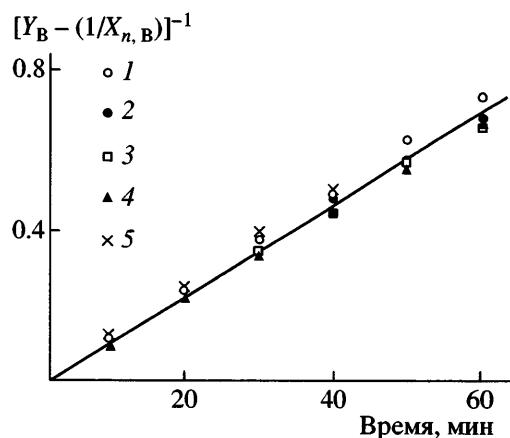
Рис. 11. Зависимость  $\ln([I]_0/[I])$  от времени для системы стирол–(ПС–ТЕМПО)–*трет*-бутилгидропероксид (БГП) (110°C).  $[\text{БГП}]_0 = 0.005$  (1), 0.01 (2), 0.02 (3) и 0.08 моль/л (4). © 1996 American Chemical Society [381].

по полимеризации стирола и бутадиена под действием перекиси бензоила в присутствии нитроксильного радикала ТЕМПО были получены полимеры с полидисперсностью ниже теоретического предела 1.5 для свободнорадикальной полимеризации [376]. Позднее было обнаружено, что скорость полимеризации  $R_p$  не зависит от концентрации аллоксиамина  $\text{PhCH}(\text{CH}_3)-\text{ON}(\text{трет}-\text{Bu})_2$ , использованного в качестве инициирующего аддукта [377], и совпадает со значением, полученным для термической самополимеризации стирола [364, 378], а кинетика полимеризации в присутствии аллоксиамина описывается уравнением (82) для стационарного процесса [364, 379].

Наличие равновесия (75) при полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО доказано измерениями константы равновесия  $K$  с помощью мониторинга временной зависимости  $[X^\cdot]$  методом ЭПР и определения  $[P^\cdot]$  из уравнения первого порядка (82) с известной из литературы [380] константой скорости роста  $k_p$ . При этом было установлено постоянство  $K = 2.1 \times 10^{-11}$  моль/л во времени (рис. 10) [364].

Значение  $k_{act} = 3.73 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> определено из уравнения

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]_t} = k_{act} t \quad (89)$$



**Рис. 12.** Зависимость  $[Y_B - (1/X_{n,B})]^{-1}$  от времени для системы стирол-(ПС-ТЕМПО)-*трет*-БГП ( $110^\circ\text{C}$ ).  $[\text{БГП}]_0 = 0$  (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.02 (4) и 0.08 моль/л (5). © 2004 Elsevier [348].

с помощью анализа данных ГПХ для полимеризации стирола под действием *трет*-бутилгидропероксида в присутствии ПС-ТЕМПО при  $110^\circ\text{C}$  (рис. 11) [381]. Температурная зависимость  $k_{act} = k_d$  дает, по разным данным, значение 124 [382] и  $140 \pm 15$  кДж/моль [383] энергии активации разрыва связи С–О алcoxамина ПС-ТЕМПО. Исходя из полученных величин  $K$  и  $k_d$ , найдено значение  $k_c = 7.6 \times 10^7$  л/моль с [382].

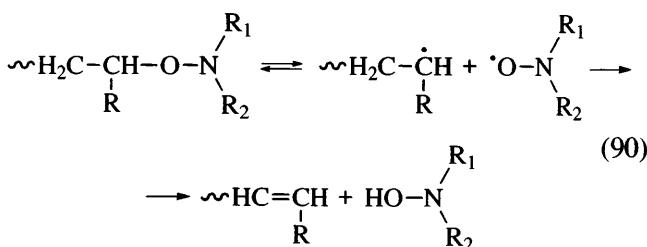
Для полимеризации стирола при  $120^\circ\text{C}$  в присутствии более стерически затрудненного, чем ТЕМПО, нитроксильного радикала ДЭФН двумя различными группами были определены несколько различающиеся значения:  $k_d = 3.4 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>,  $k_c = 5.7 \times 10^5$  л/моль с [384] и  $k_d = 1.1 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> [385],  $k_c = 1.8 \times 10^6$  л/моль с [348]. Таким образом, константа равновесия реакции разрыва связи С–О алcoxамина ПС-ДЭФН  $K = 6 \times 10^{-9}$  моль/л, т.е. более чем на два порядка выше, чем для алcoxамина ПС-ТЕМПО [348, 384].

Приведенные данные свидетельствуют о сильном влиянии структуры алcoxамина на кинетические параметры “живущей” радикальной полимеризации. Для сравнительных оценок этого влияния очень полезны квантово-химические расчеты энергии гомолитической диссоциации связи С–О в алcoxаминах [386–390], причем, по некоторым данным, механизм этого гомолиза может быть отличен от мономолекулярного [391]. Полуэмпирические расчеты [390] показали, что энергия связи С–О в алcoxаминах, обес-

печивающих достаточную скорость полимеризации, не превышает 145 кДж/моль.

В отличие от системы стирол-ТЕМПО, скорость полимеризации в системе стирол-ДЭФН возрастает с увеличением  $[\text{I}]_0 = [\text{P}_0-\text{X}]$  [384]. Кинетика процесса описывается степенной зависимостью (80) [392], т.е.  $[\text{P}^*] \sim t^{-1/3}$ . Причиной нестационарности является слишком большое значение константы равновесия (75),  $K = k_d/k_c = 6 \times 10^{-9}$  моль/л, при котором  $t_{cross} \approx 500$  мин (выражение (83)), что превышает длительность всего процесса полимеризации.

Из временной зависимости (84) также можно определить величину  $k_{act} = k_d$ . Для этого необходимо учесть, что уравнения (84)–(86) выведены для полимеров, образующихся под действием инициаторов с нулевой массой [348]. Полимеры, полученные на макроинициаторах типа ПС-ТЕМПО, представляют собой блок-сополимеры АВ, где блок А относится к макроинициатору, а блок В – к сформированному в ходе процесса полимеру, и в формулах (84)–(86) следует заменить  $X_w$  и  $X_n$  на  $X_{w,B}$  и  $X_{n,B}$  соответственно [393]. Тогда зависимость  $[Y_B - (1/X_{n,B})]^{-1}$  ( $Y_B = X_{w,B}/X_{n,B} - 1$ ) от  $t/F(x)$  теоретически является линейной даже при больших  $t$  или  $x$  (уравнение (84)). При малых  $t$  и  $x$ , когда функция  $F(x)$  практически постоянна, наклон данной зависимости позволяет вычислить  $k_d$  (рис. 12). Одной из наиболее важных причин отклонения от этой линейной зависимости является разложение алcoxамина путем реакции диспропорционирования между нитроксильным радикалом и растущим макрорадикалом:



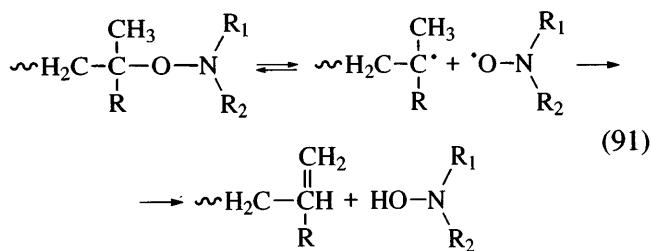
Вероятности разложения алcoxамина  $p_{dec}$ , определяемые как отношение  $k_{dec}/k_d$  ( $k_{dec}$  – константа скорости реакции (90)), были измерены для ряда полимерных и низкомолекулярных алcoxаминов [394–397].

#### 5.4.2. Полимеризация (мет)акрилатов с участием нитроксильных радикалов. Нитроксильный

радикал ТЕМПО, успешно применяемый в “живущей” радикальной полимеризации стирола, уступает по степени контроля полимеризации акрилатов таким нитроксильным радикалам, как ТИПНО [398], ДБН и ДЭФН. В частности, ДБН контролирует полимеризацию *трет*-бутилакрилата (*трет*-БА) при более низкой температуре [399], чем ТЕМПО [400]. Это связано с довольно высокой константой скорости диссоциации алcoxамина поли(*трет*-БА)-ДБН,  $k_d = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при  $120^\circ\text{C}$ , сравнимой с величиной  $k_d$  для ПС-ТЕМПО [382] при той же температуре. Однако на поздних стадиях процесса начинает сказываться разложение алcoxамина, что приводит к ингибированию полимеризации образующимся в реакции (90) гидроксиамином [401] и увеличению полидисперсности. Оказалось, что для поли(*трет*-БА)-ДБН вероятности разложения  $p_{dec} = 0.011$  [399], что в 4 раза превышает значение для ПС-ТЕМПО [402].

В то же время полимеризация *n*-бутилакрилата (*n*-БА) в присутствии ДЭФН происходит без разложения алcoxамина [384]. Эта система по поведению близка к идеальной, поскольку характеризуется весьма большим значением  $k_d = 7.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и достаточно низкой константой равновесия  $K = 1.7 \times 10^{-10} \text{ моль/л}$  [384].

Полимеризация метакрилатов в присутствии нитроксильных радикалов трудно контролируется. Хотя соответствующие алcoxамины типа ПММА-ТЕМПО имеют высокие значения  $k_d$  вследствие большей стерической затрудненности метакрилатов по сравнению с акрилатами [403], они сильно подвержены реакциям диспропорционирования путем отрыва водорода от  $\alpha$ -метильной группы нитроксильным радикалом [404]



и соответственно имеют высокие значения  $p_{dec}$  [394, 395].

**5.4.3. Новые медиаторы “живущей” радикальной полимеризации.** Совсем недавно были разработаны нитроксильные системы, которые позво-

ляют понизить температуру полимеризации стирола и акрилатов до  $\sim 90^\circ\text{C}$ : еще более стерически затрудненные производные ТИПНО [405], гидрокси- и силоксипроизводные ТЕМПО [406], семи- и восьмичленно-циклические аналоги ТЕМПО [397], нитроксильные радикалы с сульфоксидной группой в  $\beta$ -положении к азоту [407, 408].

Различные структурные факторы, влияющие на скорость гомолиза связи С–О в алcoxаминах, включая полярные заместители и внутримолекулярные водородные связи, проанализированы Marque и др. [403, 409]. Было показано, что величины  $k_{act} = k_d$  для нитроксиламинов Р–Х изменяются в ряду Х = ТЕМПО < ТИПНО < ДЭФН < < ДБН и в ряду Р = полиакрилат < полистирол < полиметакрилат [403]. Замена метильных групп в *трет*-бутильном фрагменте ТИПНО на оксиметильные  $\text{CH}_2\text{OH}$  приводит к увеличению  $k_{act}$  [409], тогда как введение группы OH в положение 4 пиперидинового кольца ТЕМПО не влияет на  $k_{act}$  [395].

В последнее время активно развиваются методы контроля радикальной полимеризации нитроксильными радикалами, образующимися *in situ*. Для этого используют нитрозосоединения [410–416], нитроны [415–422], триазины [412, 423, 424], смесь моноокиси и двуокиси азота [415], нитрит натрия в сочетании с восстановителями [425], приводящие (в одну или несколько стадий) к образованию нитроксильных радикалов; последние в дальнейшем и выступают медиаторами контролируемой полимеризации. Указанные подходы применялись для улучшения контроля и подавления гель-эффекта при полимеризации метакрилатов [411, 412, 415, 417, 418, 423] и винилхлорида [420]. Недостатком этих методов является образование различных по структуре нитроксильных радикалов [415], что затрудняет также и детальный анализ механизмов таких процессов.

В заключение раздела, посвященного процессам диссоциации–рекомбинации, следует отметить системы, в которых в роли медиаторов “живущей” радикальной полимеризации выступают отличные от нитроксильных стабильные радикалы. Например, известно, что радикальная полимеризация метакрилатов контролируется диарил- и триарилалкильными противорадикалами [426, 427]. В частности, в таких системах можно использовать фенилазотрифенилметан и гекса-

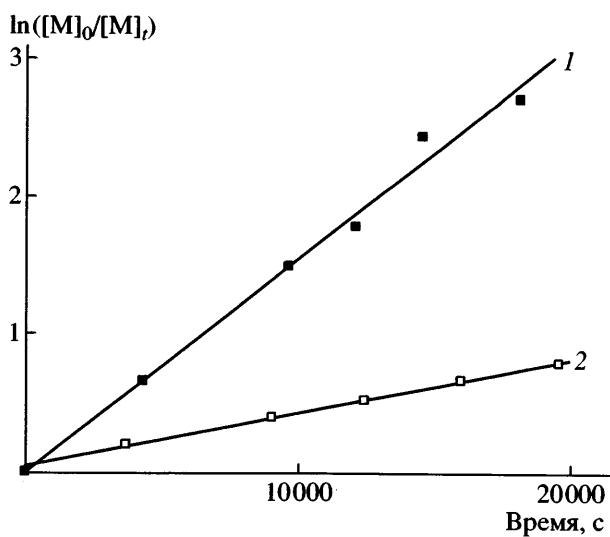


Рис. 13. Зависимость  $\ln([M]_0/[M]_t)$  от времени для ATRP-полимеризации стирола при 110°C: 1 – в блоке,  $[стирол]_0 = 8.7$  моль/л,  $[\text{CuBr}]_0 = [\text{ДНБП}]_0/2 = 0.087$  моль/л,  $[\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{Br}]_0 = 0.087$  моль/л; 2 – в 50%-ном растворе (по объему) в дифениловом эфире,  $[стирол]_0 = 4.3$  моль/л,  $[\text{CuBr}]_0 = [\text{ДНБП}]_0/2 = 0.045$  моль/л,  $[\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{Br}]_0 = 0.045$  моль/л. © 1997 American Chemical Society [434].

фенилэтан, генерирующие стабильные трифенилметильные радикалы [349, 428–430]. Полимеризация MMA и стирола в этих системах протекает по двустадийному механизму. На первой стадии в результате быстрого расходования инициатора в реакциях инициирования и обрыва цепи образуются олигомерные продукты. На второй стадии олигомеры инициируют полимеризацию в “псевдоживущем” режиме, отклонения от которого наблюдаются при низких концентрациях трифенилметильных радикалов [428] и при высоких степенях конверсии мономера [430].

Другими примерами процессов того же типа являются полимеризация акрилатов, метакрилатов и стирола под действием бензоилдисульфида [431], а также полимеризация акрилатов, контролируемая макроциклическими комплексами кобальта [432, 433].

### 5.5. “Живущая” радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP)

**5.5.1. Кинетика ATRP, катализируемой комплексами Cu(I).** Константы равновесия  $K = k_a/k_{da}$  реакций активации (76), протекающих в присутствии комплексов  $\text{Cu(I)}X-L$  ( $L$  = лиганд,  $X = \text{Cl}$

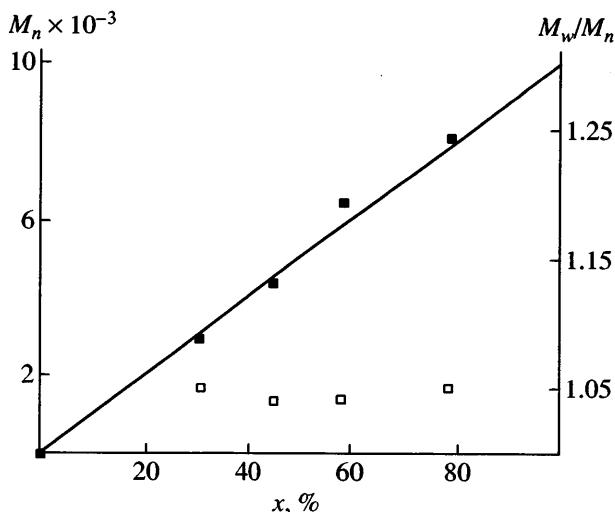
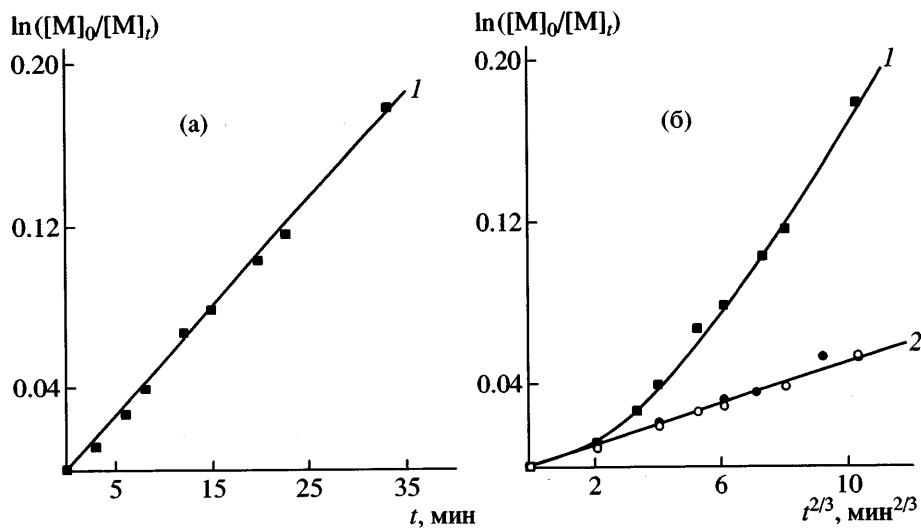


Рис. 14. Зависимость  $M_n$  (темные точки) и полидисперсности (светлые) от конверсии мономера  $x$  для ATRP-полимеризации стирола при 110°C в блоке при  $[\text{CuBr}]_0 = [\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{Br}]_0 = [\text{ДНБП}]_0/2 = 0.087$  моль/л. © 1997 American Chemical Society [434].

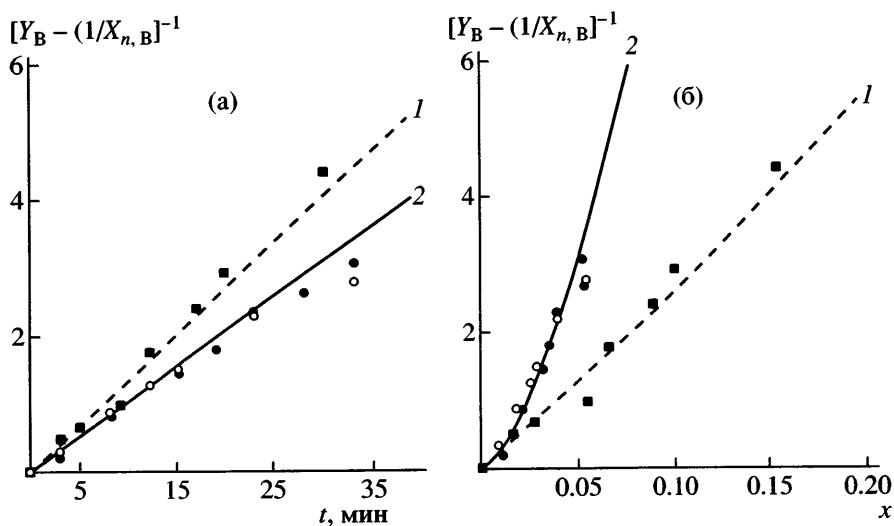
или Br), весьма высоки и составляют, по данным Matyjaszewski и др. (90°C, L = ДНБП),  $(1-2) \times 10^{-8}$  для стирола [434],  $1.2 \times 10^{-9}$  для метилакрилата [435] и  $7 \times 10^{-7}$  для MMA [436]. Таким образом, величины  $(k_a/k_{da})[\text{Cu(I)}]$  (типичные значения  $[\text{Cu(I)}]$  составляют  $\sim 0.05$  моль/л [348]) могут превосходить значение  $k_d/k_c = 6 \times 10^{-9}$  моль/л для полимеризации стирола в присутствии ДЭФН при 120°C [384]; кинетика последней, как отмечено выше, описывается степенной зависимостью (80) вследствие того, что столь высокое значение  $K = k_d/k_c$  приводит к очень большому времени  $t_{cross}$  (уравнение (83)).

В то же время в очень многих процессах ATRP зависимости  $\ln([M]_0/[M]_t)$  от времени не степенные, как можно было бы ожидать, а линейные. Типичным примером является “живущая” радикальная полимеризация стирола под действием 1-фенилэтилгалогенида  $\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{H}-X$  в присутствии комплексов  $\text{Cu(I)}X-L$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}; L = \text{ДГБП}, \text{ДНБП}$ ) при 110°C, изученная Matyjaszewski с сотрудниками [434]. Для этого процесса выполняются характерные для “живущей” полимеризации линейные зависимости (3) (рис. 13) и (1) (рис. 14).

Существует несколько причин этого “выпрямления” зависимости  $\ln([M]_0/[M]_t)$  от времени. К ним относятся, в частности, ненулевое (вследст-



**Рис. 15.** Зависимости  $\ln([M]_0/[M]_t)$  от  $t$  (а) и  $t^{2/3}$  (б) для полимеризации стирола в его равнообъемной смеси с *трет*-бутилбензолом при  $110^\circ\text{C}$  под действием инициирующей системы PStBr–CuBr–ДГБП ( $[\text{PStBr}]_0 = 0.013$  моль/л,  $[\text{CuBr}]_0 = 0.01$  моль/л,  $[\text{ДГБП}]_0 = 0.03$  моль/л) при обычном инициировании 2,2'-азо-бис-(2,2,4-тrimетилпентаном) и концентрации инициатора 0.04 (1) и 0 моль/л (2). © 2003 American Chemical Society [444].



**Рис. 16.** Зависимости  $[Y_B - (1/X_{n,B})]^{-1}$  от  $t$  (а) и  $x$  (б) для полимеризации стирола в его равнообъемной смеси с *трет*-бутилбензолом при  $110^\circ\text{C}$  под действием инициирующей системы PStBr–CuBr–ДГБП ( $[\text{PStBr}]_0 = 0.013$  моль/л,  $[\text{CuBr}]_0 = 0.01$  моль/л,  $[\text{ДГБП}]_0 = 0.03$  моль/л) при обычном инициировании 2,2'-азо-бис-(2,2,4-тrimетилпентаном) и концентрации инициатора 0.04 (1) и 0 моль/л (2). © 2003 American Chemical Society [444].

вие окисления Cu(I) в Cu(II) при недостаточно полном удалении кислорода из смешиваемых реагентов) значение  $[\text{AX}^\cdot]_0 = [\text{Cu(II)}]_0$  [437], нарушающее условия справедливости степенной зависимости (80), а также уменьшение с ростом длины цепи константы скорости  $k_t$  диффузионно-контролируемого обрыва из-за увеличения вязкости

[438]. Недавно было показано [439–444], что в отсутствие этих осложняющих обстоятельств  $\ln([M]_0/[M]_t) \sim t^{2/3}$  (рис. 15) для полимеризаций стирола [439, 444], *н*-БА [439] и MMA [440, 441]. При этом соблюдаются предсказываемые уравнением (84) зависимости полидисперсности от  $t$  и  $x$  (рис. 16) [444].

### 5.5.2. Роль различных компонентов в ATRP.

Поскольку скорость роста цепи зависит от структуры мономера, для поддержания контроля полимеризации в каждом отдельном случае необходима оптимизация концентрации растущих макрорадикалов и скорости их обратимой дезактивации. Для успешной реализации ATRP требуется, как правило, уникальное для каждого мономера сочетание компонентов инициирующей системы, растворителя и добавок, при котором достигаются оптимальные значения фундаментальных констант активационного процесса (76):  $K = k_a/k_{da} = 10^{-8 \pm 2}$ ,  $k_{da} = 10^{7 \pm 1}$  л/моль с [445]. Ниже будут рассмотрены критерии отбора каждого из этих компонентов.

**Мономеры.** Ряд мономеров, способных к ATRP, включает в себя стиролы, (мет)акрилаты, (мет)акриламиды, акрилонитрил и диены [445]. Вероятно, в данный ряд необходимо включить также и винилацетат, о возможной полимеризации которого по механизму ATRP, инициируемой алкилиодидами и катализируемой биядерными циклопентадиенильными комплексами железа  $[Fe(C_5H_5)(CO)_2]_2$  было сообщено в недавней публикации Sawamoto с сотрудниками [446]. Кроме того, удалось провести контролируемый ATRP-процесс сополимеризации MMA с 1-октеном под действием инициирующей системы 2,2,2-трихлорэтанол–CuCl–ПМДЭТА. Были получены сополимеры, содержащие до 25 мол. % олефина [447] и имеющие ММ, хорошо согласующиеся с теоретическими.

Не удается полимеризовать с помощью ATRP такие мономеры, как этилен, винилхлорид, а также (мет)акриловые кислоты. Последние необратимо реагируют с комплексами металлов, образуя соответствующие карбоксилаты, которые не способны дезактивировать растущие макрорадикалы. Поли(мет)акриловые кислоты могут, тем не менее, быть получены путем ATRP-полимеризации их *трет*-бутиловых эфиров с последующим легким и полным омылением поли(*трет*-бутил(мет)акрилатов) [448].

**Инициаторы.** Скорость ATRP имеет первый порядок по алкил-галогениду,  $P_0-X$ , а ММ полимеров обратно пропорциональна  $[P_0-X]_0$  [434, 449]. Уходящая группа X должна быстро и селективно мигрировать между растущим макрорадикалом и комплексом переходного металла.

Наиболее совершенный контроль процесса достигается при  $X = Cl, Br$  [352, 434, 449, 450]. В случае  $X = I$  удается проводить ATRP акрилатов, но при полимеризации стирола наблюдается быстрый обрыв цепи путем гетеролитического отщепления HI [451]. Комплексы тиацианата меди ( $X = SCN$ ) сравнительно успешно применены для полимеризации акрилатов, стирола [451] и MMA [452–454]. Однако скорость активации “спящих” цепей под действием комплексов CuX падает в ряду  $X = Cl-Br-SCN$  [452], а полидисперсность наибольшая при  $X = SCN$  [453]. Для групп  $P_0$ , структурно родственных тому или иному мономеру, величина  $k_a$  для инициатора  $P_0-X$  изменяется в ряду  $P_0 = \text{трет-БА} < \text{этилакрилат} \approx \text{метилакрилат} < \text{стирол} < \text{MMA}$  [455]. Недавно была доказана эффективность квантово-химических методов теории функционала плотности для расчета энергий диссоциации связи  $P_0-X$  ( $X = Cl, Br, I, N_3, SC(=S)N(CH_3)_2$ ) и констант равновесия (76) [456].

**Переходные металлы.** Скорость ATRP имеет первый порядок по комплексу металла, а ММ не зависит от  $[MtX_n]_0$ . Имеются несколько требований к эффективному катализатору ATRP [445].

Во-первых, металл должен участвовать в одноэлектронном, а не в двухэлектронном, редоксцикле. Двухэлектронный процесс приводит к отщеплению, а не переносу атома X, например, при  $Mt = Pd$  [457].

Во-вторых, окисление металла из  $Mt(n)$  в  $Mt(n+1)$  должно сопровождаться увеличением на единицу его координационного числа, что необходимо для размещения нового лиганда X в координационной сфере  $Mt(n+1)$ . В частности, рентгеноструктурные исследования ряда участвующих в ATRP комплексов  $CuX$  и  $CuX_2$  показали, что первые являются тетра-, а последние – пента-координационными [458].

В-третьих, металл должен иметь высокое сродство к атому или группе X (“галогенофильность”), но низкое сродство к водороду (иначе возможен катализ обрыва цепи путем отщепления β-атома водорода от активного центра) и к растущим макрорадикалам (в противном случае, образуются металлоорганические производные, как, например, при  $Mt = Co$  [457]).

В-четвертых, льюисовская кислотность соли  $MtX_n$  не должна быть слишком высокой. В противном случае возможна ионизация радикальных активных центров в карбокатионные.

Кроме комплексов Cu(I) [348, 352, 449, 450, 459–461], в процессах ATRP использованы комплексы Ni(II) [462, 463], Ru(II)–Al(OR)<sub>3</sub> [464, 465], Fe(II) [466, 467]. Способность катализировать ATRP стирола была продемонстрирована также для комплексов Mo(III), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)MoCl<sub>2</sub>/(P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)MoCl<sub>2</sub>/(Ph<sub>2</sub>P–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–PPh<sub>2</sub>) [468], в согласии с предсказаниями выполненных теми же авторами квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности [468]. Комплексы Ti(IV) и W(IV) – (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> и ((H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub> – были впервые успешно применены как эффективные дезактиваторы "живущих" цепей в ATRP-полимеризации MMA при обычном инициировании азодинитрилом бисизомасляной кислоты [469].

**Лиганды.** Лиганд в комплексе  $MtX_n$ –L играет очень важную роль в ATRP. Он не только способствует солюбилизации неорганической соли в органической среде, для чего в его структуру вводятся длинные и(или) разветвленные алифатические цепи (ДГБП, ДНБП, ДОИП), но и влияет на окислительно-восстановительные свойства металла. Кроме того, от электронных и стерических параметров лиганда зависит селективная галогенофильность металла, что особенно важно при наличии в мономере (например, в производных (мет)акриламидов) и(или) в растворителе групп, способных вытеснить галоген из координационной сферы металла.

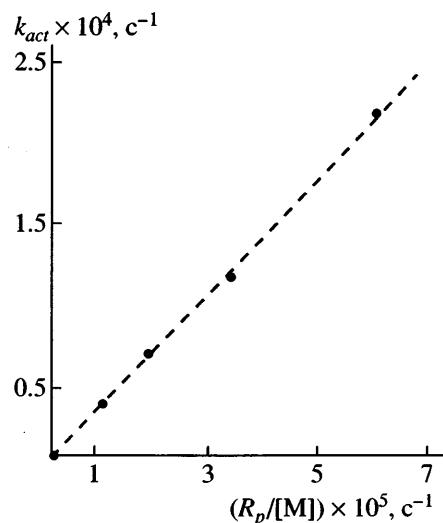
Среди комплексов CuX–L с лигандами бипиридинового типа наиболее активны в ATRP комплексы с лигандами, содержащими электронодонорные заместители [457, 470]. При введении электроноакцепторных заместителей (4,4'-дикарбометокси) в БП скорость ATRP в присутствии комплексов CuX–L понижается в 100 раз; это, по-видимому, связано с уменьшением константы равновесия (76) из-за дестабилизации состояния Cu(II) по сравнению с Cu(I) [457]. Скорость ATRP (мет)акрилатов в присутствии комплексов CuX–L коррелирует с основностью лиганда [470] и с потенциалом восстановления Cu(II) в Cu(I) в ацетонитриле [471]. Константа скорости активации 2-Br- этилизобутиратом  $k_a$  комплексами CuBr–L изменяют-

ся в ряду L = ДНБП < ПМДЭТА ≪ ГМТАЭА. При этом различие в величинах  $k_a$  при L = ДНБП (~0.8 л/моль с при комнатной температуре) и L = ГМТАЭА (~900 л/моль с) составляет три порядка [472].

При определенном соотношении редокс-потенциалов комплекса и органического радикала последний может восстанавливаться в карбанион под действием Cu(I) или окисляться в карбокатион под действием Cu(II) (так называемый внешнесферный перенос электрона [473]). Например, неудачная попытка полимеризации *n*-метоксистирола по механизму ATRP в присутствии CuX–(ДНБП)<sub>2</sub> связана с окислением *n*-метоксицирилрадикалов в катионы, приводящим к отщеплению HX и обрыву цепи [474]. При катализируемой комплексами CuX–(БП)<sub>2</sub> ATRP акрилонитрила в этиленкарбонате наблюдаются побочные реакции, связанные, по-видимому, с восстановлением растущих радикалов в карбанионы и быстрой необратимой дезактивацией последних [475].

**Растворитель и добавки.** Чаще всего ATRP проводят в жидким мономере как растворителе. Если же полимер не растворим в своем мономере, то используют другой растворитель. Выбор растворителя определяется необходимостью исключить или минимизировать возможные в некоторых случаях процессы передачи цепи на растворитель, а также побочные реакции растворителя с концевыми группами полимера (например, сольволиз связи C–X и отщепление HX) и с компонентами каталитической системы (например, сольволиз связи Mt–X или замещение лиганда L растворителем [445]).

ATRP весьма чувствительна к кислороду, так как окисление катализатора приводит к замедлению полимеризации. В этой связи большой интерес представляют данные о влиянии добавок фенола на катализируемую комплексами CuX–ПМДЭТА полимеризацию стирола, метилакрилата и MMA в присутствии воздуха. Согласно приведенным данным, перенос электрона от фенола к Cu(II) приводит к регенерации катализатора, т.е. Cu(I), более эффективной в случае фенолов с электронодонорными заместителями [476]. В литературе и ранее отмечали, что фенолы не ингибируют, а, наоборот, катализируют ATRP [451, 477–479].



**Рис. 17.** Зависимость  $k_{act}$  от  $R_p/[M]$  для полимеризации в системе стирол–PStI–перекись бензоила при 80°C. По наклону прямой найдено  $C_{ex} = k_{ex}/k_p = 3.6$ . © 1998 American Chemical Society [375].

Примеси воды, а также добавки алифатических спиртов и полярных соединений не оказывают заметного влияния на ATRP, катализируемую комплексами как Cu(I) [434], так и Ru(II)/Al(OR)<sub>3</sub> [480]. В то же время амины и фосфины “отравляют” катализаторы на основе Cu(I) и подавляют ATRP [445], тогда как комплексы (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> и (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuCl эффективно катализируют ATRP метилметакрилата и других мономеров. Более того, три-*n*-бутил- и ди-*n*-бутиламины являются эффективными добавками, повышающими скорость и контролируемость катализируемой (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> полимеризации MMA в толуоле при 80°C, что связано с образованием высокоактивных комплексов Ru(II) с аминами [481]. Скорость полимеризации еще выше в присутствии первичных и циклических вторичных аминов, но контроль процесса при этом не столь совершенен; это проявляется в уширении ММР [481]. Необходимо подчеркнуть, что указанные комплексы Ru(II) обладают низкой оксофильностью и устойчивы к гидролизу, что позволяет проводить полимеризацию в водном растворе, водной суспензии или эмульсии [330].

Полное описание механизмов ATRP содержится в обзоре Matyjaszewski, включающем 409 ссылок [482]. Процессы “живущей” радикальной полимеризации, в том числе и ATRP, протекающие в воде и других протонных средах, в гетеро- или

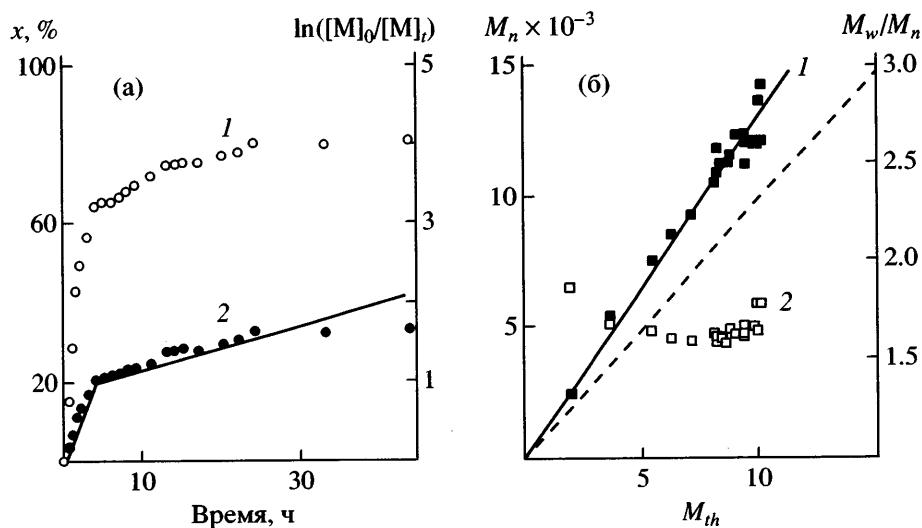
гомогенных условиях, также детально рассмотрены в недавнем обзоре [483].

### 5.6. “Живущая” радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи

Особенности кинетики и механизма процессов с вырожденной передачей цепи решающим образом зависят от структуры агента передачи цепи. Ниже будут рассмотрены два наиболее известных к настоящему времени типа таких процессов.

**5.6.1. Полимеризация с участием соединений R–I в качестве агентов передачи цепи.** Этот тип полимеризации с вырожденной передачей цепи впервые описан Matyjaszewski с сотрудниками [484, 485]. Было показано, что такие органические иодиды, как 1-фенилэтилиодид, перфторизопропилиодид, перфторгексилиодид, иодацетонитрил и иодоформ, позволяют контролировать полимеризацию стирола и *n*-БА [485]. Механизм полимеризации стирола с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора и полистирилиодида PStI в качестве агента передачи цепи был затем подробно исследован Fukuda и др. [375]. Исследования показали, что скорость полимеризации  $R_p$  стирола не зависит от  $[PStI]_0$ . При этом зависимость  $k_{act}$  от  $R_p/[M] = k_p[P^\cdot]$  описывается прямой, проходящей через начало координат (рис. 17), наклон которой позволяет определить константу передачи  $C_{ex} = 3.6$ . Иными словами, полимеризация действительно происходит по механизму вырожденной передачи цепи, константа скорости термической активации  $k_d$  пренебрежимо мала, и  $k_{act} = k_{ex}[P^\cdot]$ . Используя литературное значение  $k_p$  для стирола [380], можно оценить константу скорости обмена (77),  $k_{ex} = C_{ex}k_p = 2400$  л/моль с. Температурная зависимость  $k_{ex}$  дает значение энергии активации процесса (77), равное 27.8 кДж/моль [375].

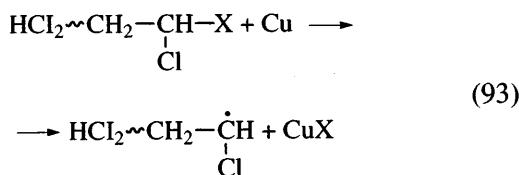
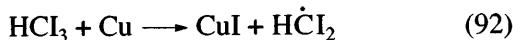
Как видно из уравнения (88), при найденном значении  $C_{ex} = 3.6$  минимальная достижимая полидисперсность составляет 1.28. Таким образом, контроль ММР при полимеризации с участием органических иодидов R–I в качестве агентов передачи цепи ограничен низким значением константы передачи для этих соединений [348]. Тем не менее, в ряде случаев данный метод позволяет получать полимеры с предсказуемой ММ, особенно в трудно поддающихся контролю процес-



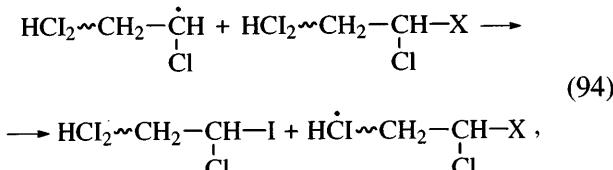
**Рис. 18.** Характеристики полимеризации винилхлорида под действием иодоформа в смеси ТГФ–вода при 25°C.  $[M]_0 : [I]_0 : [Cu_2O] : [\text{ГМТАЭА}] = 200 : 1 : 2 : 2$ . а – временные зависимости  $x$  (1) и  $\ln([M]_0/[M]_t)$  (2); б – зависимости  $M_n$  (1) и  $M_w/M_n$  (2) от теоретической молекулярной массы  $M_{th}$ . © 2003 Wiley-Interscience [488].

сах полимеризации таких мономеров, как винилхлорид [486–488] и винилацетат [489].

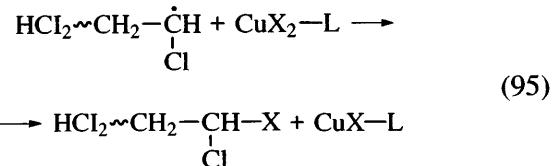
Для контроля полимеризации винилхлорида был разработан метод проведения процесса в смеси ТГФ и воды в присутствии комплексов  $Cu(I)X-L$  с такими лигандами, как ГМТАЭА и полиэтиленимин, с использованием иодоформа в качестве инициатора [486–488]. При этом, как было показано, комплексы  $Cu(I)X-L$  диспропорционируют в воде на  $Cu(II)X_2-L$  и свободный металл, активирующий инициатор и "спящие" цепи по механизму переноса атома



( $X = Cl, I$ ). Рост цепи контролируется как по механизму вырожденной передачи цепи

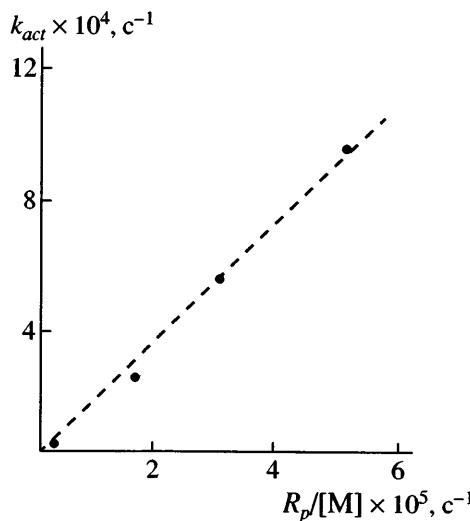


так и путем обратимого ингибиования по механизму переноса атома

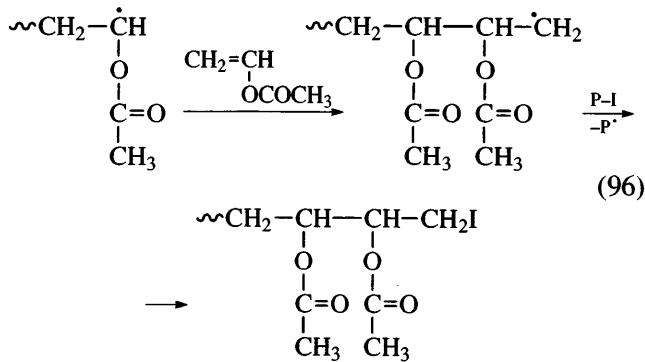


При этом на некоторой стадии процесса наблюдается его резкое замедление (рис. 18а), что связано с переходом от эмульсионной полимеризации к супензионной [488], но сохраняются согласие между теоретическими и экспериментальными ММ, а также достаточно узкое ММР (рис. 18б).

Использование метил-2-иодпропионата или этилиодацетата в качестве агента передачи цепи позволило получить поливинилацетат с ММ до 20000 и  $X_w/X_n < 1.5$  [489]. Однако при этом наблюдается постоянное замедление процесса полимеризации, что связано с нестабильностью концевых связей C–I, которые разлагаются с образованием альдегидных групп. Кроме того, первичные радикалы, формирующиеся при присоединении мономера к растущей цепи по типу "голова-к-голове", необратимо реагируют со связями C–I, образуя первичные алкилиодиды, которые не способны к дальнейшей реактивации и не могут катализировать процесс передачи цепи [489]:



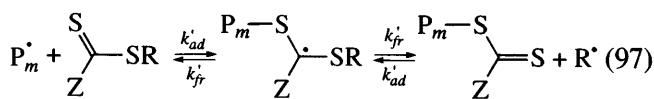
**Рис. 19.** Зависимость  $k_{act}$  от  $R_p/[M]$  для полимеризации стирола под действием перекиси бензоила (0–0.01 моль/л) при 80°C в присутствии PSt–SCSCH<sub>3</sub>. ([PSt–SCSCH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0.00045 моль/л). По наклону прямой найдено  $C_{ex} = k_{ex}/k_p = 180$ . © 2001 American Chemical Society [498].



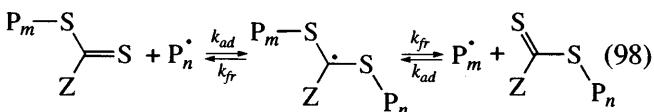
Следует отметить, что и в упомянутой выше работе [446] по полимеризации винилацетата алкил-иодидами в присутствии комплексов  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  допускается возможность активации “спящих” цепей и обратимой дезактивации активных центров не только по механизму ATRP (76), но и посредством вырожденной передачи цепи (77). Комбинация процессов вырожденной передачи цепи (77) с активацией “спящих” цепей путем термической диссоциации (75) также отмечается во многих случаях, например в полимеризации, инициированной 1,2-бис-( trimетилсилилокси)тетрафенилэтаном [490], а также при контроле полимеризации теллурорганическими соединениями [491–494].

### 5.6.2. Полимеризация по механизму обратимого присоединения-фрагментации (RAFT). От-

крытие “живущей” радикальной полимеризации по механизму RAFT с участием соединений ZC(=S)SR в качестве агентов передачи цепи принадлежит группе австралийских исследователей во главе с Rizzardo [353, 369, 495–497]. Этот процесс включает в себя присоединение растущего радикала к низкомолекулярному агенту передачи цепи с последующей фрагментацией промежуточного радикала и образованием полимерного агента передачи цепи:



Последний далее участвует в процессе вырожденной передачи цепи, также протекающем через промежуточный радикальный аддукт:



Изучение полимеризации стирола под действием перекиси бензоила в присутствии полистирол-дитиоацетата PSt–SCSCH<sub>3</sub> показало [498], что величина  $k_{act}$  прямо пропорциональна  $R_p/[M]$  (рис. 19), т.е. активация “спящих” цепей действительно происходит по механизму вырожденной передачи цепи (77). Образование промежуточного радикального аддукта в RAFT-полимеризации стирола доказано данными ЭПР-спектроскопии [499, 500].

Определенная из наклона прямой на рис. 19 константа передачи  $C_{ex} = 180$ . Поскольку в случае вырожденной передачи цепи (98)  $k_{ex} = 0.5k_{ad}$  [348], для константы скорости образования промежуточного радикального аддукта  $k_{ad} = 2C_{ex}k_p$  было получено значение  $1.2 \times 10^5$  л/моль с при 60°C. Энергия активации процесса (77), определенная по температурной зависимости  $k_{ex}$ , составляет 21.0 кДж/моль [348], что ниже энергии активации реакции роста полистирола, найденной из температурной зависимости  $k_p$  (32.5 кДж/моль [380]). Таким образом, величина  $C_{ex} = k_{ex}/k_p$  имеет слабую отрицательную температурную зависимость, т.е. понижение температуры способствует росту  $C_{ex}$  и, следовательно, понижению полидисперсности, согласно уравнению (88). Это отличает RAFT от полимеризации по механизму диссоциации–рекомбинации (75), для которой энергии активации диссоциации обычно весьма высоки (например,

124 кДж/моль для ПС-ТЕМПО [382]), поэтому для достижения низкой полидисперсности требуются высокие температуры.

При использовании полистирил-дитиобензоата PSt-SCSPh в качестве агента передачи цепи в RAFT-полимеризации стирола  $C_{ex} = 6000 \pm 2000$  при 40°C [498], что более чем в 30 раз больше, чем  $C_{ex}$  для PSt-SCSCH<sub>3</sub>. При таком значении  $C_{ex}$  величина  $k_{ad} = 2 \times 10^6$  л/моль с (40°C), что уже близко к области значений для диффузионно-контролируемых реакций. Полимеризация MMA с PSt-SCSPh в качестве агента передачи цепи характеризуется значением  $C_{ex} = 140$  при 60°C [498], которое значительно ниже, чем в случае полимеризации стирола в тех же условиях.

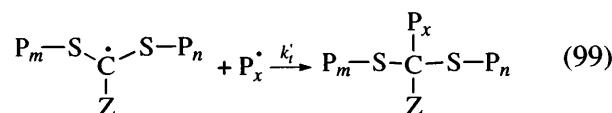
Константы передачи  $C_{ex}$  были определены для ряда низкомолекулярных агентов передачи цепи типа ZC(=S)SR [369, 501–503]. Оказалось, что величина  $C_{ex}$  изменяется в ряду R = бензил < 1-фенилэтил < кумил, в ряду третичных групп R = *трет*-бутил < метакрил < метакрилонитрил < кумил [502], а также в ряду Z = NEt<sub>2</sub> < OEt < OPh < OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> < CH<sub>3</sub> < Ph [503]. Кроме того,  $C_{ex}$  при полимеризации MMA гораздо ниже, чем при полимеризации стирола, и имеет наибольшие значения при полимеризации *n*-алкилакрилатов.

Приведенные результаты согласуются с данными полуэмпирических квантово-химических расчетов, согласно которым реакция (97) становится менее эндотермичной при замене первичной уходящей группы R на вторичную, а также при замене MMA на стирол или *n*-БА [504]. Образование промежуточного радикального аддукта P<sub>m</sub>-SC<sup>·</sup>(Z)S-P<sub>n</sub> является, по квантово-химическим данным, экзотермической, а его фрагментация – эндотермической реакцией [504]. Это качественно согласуется с экспериментальными данными о том, что при RAFT-полимеризации стирола в присутствии дитиобензоатов в качестве агента передачи цепи величина  $k_{ad}$  превосходит  $k_{fr}$  на семь порядков [371]. Тем не менее, при RAFT-полимеризации MMA не удается зафиксировать образование P<sub>m</sub>-SC<sup>·</sup>(Z)S-P<sub>n</sub> методом ЭПР [499]. Последнее обусловлено тем, что величина [P<sub>m</sub>-SC<sup>·</sup>(Z)S-P<sub>n</sub>] должна быть гораздо ниже при полимеризации MMA, чем при полимеризации стирола, поскольку  $k_{ad}$ (стирол) >  $k_{ad}$ (MMA) и  $k_{fr}$ (MMA) ≫  $k_{fr}$ (стирол)

[348, 498], что следует также из квантово-химических расчетов [504].

Поскольку RAFT является процессом передачи цепи, он не должен заметно влиять на скорость полимеризации при условии, что промежуточный радикал претерпевает достаточно быструю фрагментацию и не подвергается побочным реакциям. Тем не менее, в ряде RAFT-процессов наблюдается замедление полимеризации, особенно значительное для дитиобензоатов (Z = Ph) при полимеризации стирола [369], *n*-бутилакрилата [369] и акриламида [370]. По поводу причин этого замедления в литературе развернулась полемика между представителями двух альтернативных точек зрения.

В работах Goto, Fukuda и др. [348, 355, 373, 505] обосновывается точка зрения, согласно которой основной причиной замедления RAFT-процессов является реакция обрыва цепи путем рекомбинации промежуточного радикала P<sub>m</sub>-SC<sup>·</sup>(Z)S-P<sub>n</sub> с растущим радикалом P<sub>x</sub><sup>·</sup> приводящая, к образованию трехлучевой “звезды”, например:



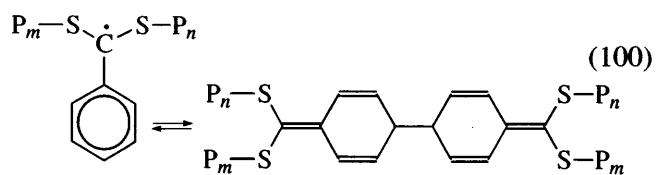
(При Z = Ph неспаренный электрон промежуточного радикала частично делокализован в бензольное кольцо группы Z, которое поэтому также может реагировать с радикалом P<sub>x</sub><sup>·</sup> [506].) В пользу данной точки зрения приводятся экспериментальные данные о том, что при RAFT-полимеризации стирола величина  $1/R_p^2$  линейно зависит от [PSt-SCSPh]<sub>0</sub>, как и должно быть при учете реакции (99) в кинетической схеме процесса [348, 373]. (Величины  $R_p/[M] = k'$  были определены из кинетических зависимостей первого порядка (3), которые были линейны как в присутствии, так и в отсутствие агента передачи цепи [507].) При этом константа скорости  $k'_i$  имеет тот же порядок, что и константа скорости  $k_i$  для обычного обрыва путем рекомбинации двух растущих макрорадикалов [373]. Кроме того, образование таких трехлучевых полимерных “звезд” было обнаружено в модельных экспериментах по УФ-облучению PSt-SCSPh в отсутствие мономера [508]. В

предположении  $k'_i = k_i$  получено значение константы скорости фрагментации  $k_{fr} \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$  и  $K_{RAFT} = k_{ad}/k_{fr} = 55 \text{ л/моль}$  [348, 507].

Согласно альтернативной точке зрения, представленной в работах [371, 509–522], замедление полимеризации в присутствии RAFT-агентов, имеющих  $Z = \text{Ph}$ , связано с медленной фрагментацией промежуточного радикала  $P_m-\text{SC}^\bullet(Z)\text{S}-P_n$  ( $k_{fr} \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  [371]), а процессы типа (99) не имеют места ( $k'_i = 0$  [515, 519]). В качестве одного из аргументов выдвигается то, что уменьшение стабильности промежуточного радикала путем замены  $Z = \text{Ph}$  на  $Z = \text{алкил}$  в агенте передачи цепи приводит к значительному подавлению эффекта замедления полимеризации, которая приобретает “живущий” характер [369, 509, 510]. Другим аргументом служат данные следующих экспериментов по  $\gamma$ -радиационной полимеризации стирола. Если облучать стирол в присутствии  $Z\text{C}(=\text{S})\text{SR}$  ( $Z = \text{Ph}$ ,  $R = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ ) при  $20^\circ\text{C}$  в течение 18 ч, то полимеризации не наблюдается, что объяснено образованием “долгоживущих” низкомолекулярных радикальных аддуктов  $P_m-\text{SC}^\bullet(Z)\text{S}-R$ , константа скорости фрагментации которых  $k'_{fr}$  (уравнение реакции (97)) крайне низка [512, 513, 518]. Однако, если затем прекратить  $\gamma$ -облучение, а через 1 ч после этого поднять температуру до  $60^\circ\text{C}$ , то происходят медленная полимеризация (в течение 22 ч достигается степень конверсии  $x = 5\text{--}7\%$ ) и образование узкодисперсного полимера, что объяснено фрагментацией радикалов  $P_m-\text{SC}^\bullet(Z)\text{S}-R$ , ранее образовавшихся при  $\gamma$ -облучении [513, 518]. Однако, как указывают Fukuda, Monteiro и др. [505], при  $k_{fr} \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  равновесное значение  $[P_m-\text{SC}^\bullet(Z)\text{S}-R] = 10^{-4}\text{--}10^{-3} \text{ моль/л}$ , что противоречит ЭПР-данным, согласно которым  $[P_m-\text{SC}^\bullet(Z)\text{S}-R] < 10^{-6} \text{ моль/л}$  [499, 500, 507].

В то же время неэмпирические квантово-химические расчеты [521, 522] подтверждают медленную фрагментацию радикальных аддуктов  $P_m-\text{SC}^\bullet(Z)\text{S}-R$  как причину замедления полимеризации в присутствии RAFT-агентов. Для ксантанов ( $Z = \text{OR}_1$ ) предложен новый механизм фрагментации  $P_m-\text{SC}^\bullet(\text{OR}_1)\text{S}-R$  на  $R_i^\bullet$  и  $P_m-\text{SC}(=\text{O})\text{S}-R$  [522].

Как отмечено Davis и др. [520], замещение *пара*-положения в фенильном ядре группы  $Z$  уменьшает эффект замедления. Авторы предполагают поэтому, что замедление полимеризации при  $Z = \text{Ph}$  может быть связано также с обратимой рекомбинацией двух промежуточных радикальных аддуктов и образованием метастабильных четырехлучевых “звезд”:



Несмотря на указанный эффект замедления в присутствии RAFT-агентов, механизм которого, как ясно из изложенного выше, еще не известен во всех деталях, процессы RAFT-полимеризации широко используют для синтеза узкодисперсных полимеров. По сравнению с другими методами радикальной полимеризации RAFT-процессы допускают использование более широкого ряда функционализированных мономеров, содержащих, например, гидрокси-, карбокси-, амино- и амидо-группы [496, 523, 524], и растворителей, включая воду [525–528]. С использованием ксантанов ( $Z = \text{OR}_1$ ) в качестве агента передачи цепи связан недавно разработанный подвид RAFT-процессов, называемый MADIX (MAcromolecular Design via Interchange of Xantates) [529–536], который, в частности, с успехом применен для полимеризации винилацетата [522, 534]. Некоторые другие направления развития связаны с применением фосфорил- и тиофосфорил-дитиоформиатов в качестве агента передачи цепи [537] и с образованием RAFT-агентов *in situ* путем реакции циклических тетратиофосфатов с карбоновыми кислотами [538].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал не исчерпывает всех данных о кинетике и механизмах полимеризации в “живущих” системах. Однако он показывает, что концепция “живущей” полимеризации может быть реализована не только для анионных, но и для катионных и радикальных процессов, и иллюстрирует прогресс и существующие проблемы на пути совершенствования методов контроля реакционной способности и повышения “живучести” активных центров различных типов.

Ввиду ограниченности объема в настоящем обзоре, сфокусированном на механизмах роста цепи в процессах "живущей" полимеризации виниловых мономеров, невозможно достаточно полно осветить и результаты применения этих методов для синтеза блок-сополимерных систем сложной архитектуры и регулярного строения. Фрагментарное рассмотрение этих вопросов не представляется целесообразным, поскольку детальный анализ полученных к настоящему времени данных о таких системах можно найти в обзора [539–544] и других, цитировавшихся в настоящей работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szwarc M. // Nature. 1956. V. 178. № 4543. P. 1168.
2. Szwarc M., Levy M., Milkovich R. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 11. P. 2656.
3. Rempp P., Franta E., Herz J.-E. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 86. № 1. P. 145.
4. Bywater S. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1985. V. 2. P. 1.
5. Webster O.W. // Science. 1991. V. 251. № 4996. P. 887.
6. Grubbs R.H., Turnas W. // Science. 1989. V. 243. № 4893. P. 907.
7. Kennedy J.P., Iván B. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice. Munich: Hanser Publ., 1992.
8. Hsieh H.L., Quirk R.P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1996.
9. Higashimura T., Sawamoto M. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 62. № 1. P. 49.
10. Sawamoto M., Higashimura T. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1989. Suppl. P. 399.
11. Penczek S., Kubisa P. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1989. Suppl. P. 380.
12. Harwood H.J. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1989. Suppl. P. 429.
13. Turner S.R., Blevins R.W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1856.
14. Doi Y., Keii T. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 73–74. № 1. P. 201.
15. Keii T., Doi Y., Soga K. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1989. Suppl. P. 437.
16. Grubbs R., Novak B.M. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1989. Suppl. P. 420.
17. Schrock R.R. // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 5. P. 158.
18. Novak B.M., Risse W., Grubbs R.H. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 102. № 1. P. 47.
19. Webster O.W. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1987. V. 7. P. 580.
20. Quirk R.P., Bidinger G. // Polym. Bull. 1989. V. 22. № 1. P. 63.
21. Brittain W.J. // Rubber Chem. Technol. 1992. V. 65. № 3. P. 580.
22. Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York: Wiley, 1981. P. 453.
23. Goethals E.J., D'Haese F., DeClercq R., Van Meirvenne D. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 2. P. 61.
24. Inoue S., Aida T. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1987. V. 7. P. 412.
25. Cho C.G., Feit B.A., Webster O.W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 7. P. 1918.
26. Böhm L.L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 41. P. 5010.
27. Advances in Ring Opening (Metathesis) Polymerization. Special Issue Macromol. Symp. / Ed. by Dubois Ph., Degée Ph. 2000. V. 153. № 1. P. 1.
28. Yanjarappa M.J., Sivaram S. // Progr. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 7. P. 1347.
29. Yasuda H. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 647. № 1–2. P. 128.
30. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. // Chem. Revs. 2003. V. 103. № 1. P. 283.
31. Müller A.H.E., Matyjaszewski K. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 6.
32. Quirk R.P., Lee B. // Polym. Int. 1992. V. 27. № 4. P. 359.
33. Penczek S., Kubisa P., Szymanski R. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 2. P. 77.
34. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.

35. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 6. P. 1561.
36. Henderson J.F., Szwarc M. // Macromol. Revs. 1968. V. 3. P. 317.
37. Szwarc M. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 49. № 1. P. 1.
38. Böhm L.L., Chmelir M., Löhr G., Schmitt B.J., Schulz G.V. // Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. 1972. B. 9. № 1. S. 1.
39. Böhm L.L., Löhr G., Schulz G.V. // Ber. Bunsen-Ges. 1974. B. 78. № 10. S. 1064.
40. Gold L. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 1. P. 91.
41. Hsieh H.L., McKinney O.F. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1966. V. 4. № 11. P. 843.
42. Verstrate G., Cozewith C., Ju S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3360.
43. Bywater S. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. № 2. P. 287.
44. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971.
45. Bauer W., Seebach D. // Helv. Chim. Acta. 1984. V. 67. № 7. P. 1972.
46. Bauer W., Winchester W.R., Schleyer P. von R. // Organometallics. 1987. V. 6. № 11. P. 2371.
47. Fraenkel G., Chow A., Winchester W.R. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 17. P. 6190.
48. Fraenkel G., Beckenbaugh W.E., Yang P.P. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 22. P. 6878.
49. McGarry J.F., Ogle C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 107. № 7. P. 1805.
50. Seebach D., Hässig R., Gabriel J. // Helv. Chim. Acta. 1983. V. 66. № 1. P. 308.
51. Szwarc M. Ionic Polymerization Fundamentals. Munich; Vienna; New York: Hanser Gardner, 1996.
52. Szwarc M. // Ions and Ion Pairs in Organic Reactions / Ed. by Szwarc M. New York: Wiley, 1972. P. 12.
53. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
54. Fuoss R.M., Kraus C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 6. P. 2387.
55. Geacintov G., Smid J., Szwarc M. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 5. P. 1253.
56. Bhattacharyya D.N., Lee C.L., Smid J., Szwarc M. // Polymer. 1964. V. 5. № 1. P. 54.
57. Hostalka H., Figini R.V., Schulz G.V. // Makromol. Chem. 1964. B. 71. S. 198.
58. Fuoss R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 19. P. 5059.
59. Worsfold D.J., Bywater S. // Can. J. Chem. 1960. V. 38. № 10. P. 1891.
60. Van Beylen M., Bywater S., Smets G., Szwarc M., Worsfold D.J. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 86. № 1. P. 87.
61. Geerts J., Van Beylen M., Smets G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1969. V. 7. № 10. P. 2859.
62. Young R.N., Quirk R.P., Fetter L.J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 56. № 1. P. 1.
63. Roovers J. E. L., Bywater S. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. Pt 3. P. 701.
64. Bywater S., Worsfold D.J. // Can. J. Chem. 1962. V. 40. № 8. P. 1564.
65. Ерусалимский Б.Л., Давидян А.А., Николаев Н.И., Згонник В.Н., Беленъкий Б.Г., Красиков В.Д., Нестеров В.В., Кононенко М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2121.
66. Hélary G., Fontanille M. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 5. P. 345.
67. O'Driscoll K., Patsiga R. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 3. P. 1037.
68. Hofmans J., Maeseele L., Wang G., Janssens K., Van Beylen M. // Polymer. 2003. V. 44. № 15. P. 4109.
69. Wang G., Van Beylen M. // Polymer. 2003. V. 44. № 20. P. 6205.
70. Yakimansky A.V., Wang G., Janssens K., Van Beylen M. // Polymer. 2003. V. 44. № 21. P. 6457.
71. Parr R.G., Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
72. Bhattacharyya D.N., Lee C.L., Smid J., Szwarc M. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 2. P. 612.
73. Shimomura T., Tölle K.J., Smid J., Szwarc M. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 4. P. 796.
74. Schmitt B.J., Schulz G.V. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 11. S. 3261.
75. Van Beylen M., Van Lierde P., Zimm B.H., Szwarc M. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 2. P. 113.
76. Verheyden H., Van Lierde P., Szwarc M., Litvinenko G., Van Beylen M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 13. P. 2148.
77. Yakimansky A.V., Müller A.H.E., Van Beylen M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5686.

78. Yakimansky A.V., Van Beylen M. // Polymer. 2002. V. 43. № 22. P. 5797.
79. Арест-Якубович А.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1141.
80. Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 323.
81. De Smedt C., Van Beylen M. Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms and Synthesis. ACS Symp. Ser. 1981. № 166. P. 127.
82. Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1283.
83. Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 1. С. 131.
84. De Groot B., Van Beylen M., Szwarc M. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 397.
85. De Groot B., Mortier W., Van Beylen M., Szwarc M. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 598.
86. Mathis C., Francois B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 6. P. 1297.
87. Jappens-Loosen P., Van Beylen M., Huyskens P. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 11. S. 2949.
88. De Smedt C., Van Beylen M. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 3. S. 653.
89. Arest-Yakubovich A.A. // Macromol. Symp. 1994. V. 85. № 1. P. 279.
90. Arest-Yakubovich A.A., Nakhmanovich B.I., Litvinenko G.I. // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 7093.
91. Arest-Yakubovich A.A. // Anionic Polymerization of Dienes Induced by the Group I and the Group II Metals and Their Complexes. Chemistry Reviews / Ed. by Volpin M.E. Basel: Gordon and Breach, 1994. V. 19. Pt 4. P. 1.
92. Roovers J.E., Bywater S. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. Pt 7. P. 1876.
93. Cazzaniga L., Cohen R.E. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 1989.
94. Hsieh H.L., Wang I.W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 299.
95. Liu M., Kamiensky C., Morton M., Fetters L.J. // J. Macromol. Sci., Chem. 1986. V. 23. № 12. P. 1387.
96. Welch F.J. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 23. P. 6000.
97. Hsieh H.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 2. P. 379.
98. Desbois P., Fontanille M., Deffieux A., Warzelhan V., Lätsch S., Schade C. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 3. P. 621.
99. Ménoret S., Fontanille M., Deffieux A., Desbois P. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 9. P. 1155.
100. Ménoret S., Carlotti S., Fontanille M., Deffieux A., Schrepp W., Warzelhan V. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 16. P. 3219.
101. Desbois P., Fontanille M., Deffieux A., Warzelhan V., Schade C. // Macromol. Symp. 2000. V. 157. № 1. P. 151.
102. Deffieux A., Ménoret S., Carlotti S., Fontanille M., Desbois P., Schade C. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 5–6. P. 862.
103. Worsfold D.J., Bywater S. // Can. J. Chem. 1964. V. 42. № 12. P. 2884.
104. Спирин Ю.Л., Гантмacher А.Р., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 2. С. 368.
105. Sinn H., Patat F. // Angew. Chem. 1963. B. 75. № 18. S. 805.
106. Johnson A.F., Worsfold D.J. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 2. P. 449.
107. Bywater S., Worsfold D.J. // Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 140.
108. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 306.
109. Shamanin V.V., Melenevskaja E.Yu., Zgonnik V.N. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. № 3. S. 175.
110. Zgonnik V., Melenevskaja E. // Macromol. Symp. 1994. V. 85. № 1. P. 339.
111. Stellbrink J., Willner L., Jucknischke O., Richter D., Lindner P., Fetters L.J., Huang J.S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 13. P. 4189.
112. Пакуро Н.И., Бобылева А.В., Рогожкина Е.Д., Ахметьева Е.И., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 508.
113. Arest-Yakubovich A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 16. P. 3613.
114. Bernstein M.P., Collum D.B. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 2. P. 789.
115. Басова Р.В., Глазунова Е.В., Золотарева И.В., Золотарев В.Л., Глуховской В.С., Кулакова Г.А., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 45.

116. *Arest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V.* // *Polym. Int.* 1995. V. 37. № 3. P. 165.
117. *Арест-Якубович А.А., Золотарева И.В., Пакуро Н.И., Кристальный Э.В., Нахманович Б.И.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 418.
118. *Пакуро Н.И., Арест-Якубович А.А., Рогожкина Е.Д., Изюмников А.Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 1. С. 136.
119. *Arest-Yakubovich A.A., Litvinenko G.I.* // *Progr. Polym. Sci.* 1996. V. 21. № 2. P. 335.
120. *Pakuro N.I., Arest-Yakubovich A.A., Shcheglova L.V.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 12. P. 3855.
121. *Shcheglova L.V., Pakuro N.I., Arest-Yakubovich A.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 6. P. 1025.
122. *Hsieh H.L., Glaze W.H.* // *Rubber Chem. Technol.* 1970. V. 43. № 1. P. 22.
123. *Spirin Yu.L., Arest-Yakubovich A.A., Polyakov D.K., Ganmakher A.R., Medvedev S.S.* // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 58. № 166. P. 1181.
124. *Korotkov A.A.* // *Angew. Chem.* 1958. B. 70. № 3. S. 85.
125. *Ракова Г.В., Коротков А.А.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. № 5. С. 982.
126. *Worsfold D.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1967. V. 5. № 11. P. 2783.
127. *Davidyan A.A., Nikolaev N.I., Zgonnik V.N., Belen'kii B.G., Nesterov V.V., Erussalimskii B.L.* // *Makromol. Chem.* 1976. B. 177. № 8. S. 2469.
128. *Davidyan A.A., Nikolaev N.I., Zgonnik V.N., Belen'kii B.G., Nesterov V.V., Krasikov V.D., Erussalimskii B.L.* // *Makromol. Chem.* 1978. B. 179. № 9. S. 2155.
129. *Виноградова Л.В., Николаев Н.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1756.
130. *Sergutin V.M., Zgonnik V.N.* // *Makromol. Chem.* 1978. B. 179. № 12. S. 2997.
131. *Арест-Якубович А.А., Медведев С.С.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 681.
132. *Арест-Якубович А.А., Гантмахер А.Р., Медведев С.С.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 5. С. 1069.
133. *Vinogradova L.V., Zgonnik V.N., Nikolaev N.I., Vetchanova E.P.* // *Eur. Polym. J.* 1980. V. 16. № 8. P. 799.
134. *Vinogradova L.V., Nikolaev N.I., Zgonnik V.N., Erusalimsky B.L.* // *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. № 7. P. 617.
135. *Москаленко Л.Н., Арест-Якубович А.А.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 6. С. 1370.
136. *Москаленко Л.Н., Арест-Якубович А.А., Медведев С.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 6. С. 395.
137. *Арест-Якубович А.А., Медведев С.С.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 5. С. 1066.
138. *Nakhmanovich B.I., Zolotareva I.V., Arest-Yakubovich A.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. № 9. P. 2015.
139. *Nakhmanovich B.I., Zolotareva I.V., Litvinenko G.I., Arest-Yakubovich A.A., Müller A.H.E.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 18. P. 3536.
140. *Золотарева И.В., Пакуро Н.И., Арест-Якубович А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 581.
141. *Nakhmanovich B.I., Prudskova T.N., Arest-Yakubovich A.A., Müller A.H.E.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 15. P. 1243.
142. *Graham R.K., Dunkelberger D.L., Goode W.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 2. P. 400.
143. *Нахманович Б.И., Арест-Якубович А.А., Feldthusen J., Müller A.H.E.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 931.
144. *Martinez-Castro N., Lanzendorfer M.G., Müller A.H.E., Cho J.C., Acar M.H., Faust R.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 19. P. 6985.
145. *Müller A.H.E.* // *Comprehensive Polymer Science / Ed. by Eastmond G.C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt R.* Elmsford. New York: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 387.
146. *Davis T.P., Haddleton D.M., Richards S.N.* // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 34. № 2. P. 243.
147. *Müller A.H.E.* // *Recent Advances in Anionic Polymerization / Ed. by Hogen-Esch T.E., Smid J.* New York: Elsevier, 1987. P. 205.
148. *Erussalimskii B.L.* Mechanisms of Ionic Polymerization. Current Problems. New York: Consultants Bureau, 1986.
149. *Long T.E., Allen R.D., McGrath J.E.* // *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization / Ed. by Fontanille M., Guyot A.* Dordrecht, Holland: D. Reidel Publ., 1987. P. 79.
150. *Jérôme R., Forte R., Varshney S.K., Fayt R., Teyssey Ph., McGrath J.E.* // *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization / Ed. by Fontanille M., Guyot A.* Dordrecht, Holland: D. Reidel Publ., 1987. P. 101.

151. Teyssié Ph., Fayt R., Hautekeer J.-P., Jacobs C., Jérôme R., Leemans L., Varshney S.K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 32. № 1. P. 61.
152. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. Л.: Наука, 1970.
153. Schreiber H. // Makromol. Chem. 1959. B. 36. S. 86.
154. Goode W.E., Owens F.H., Myers W.L. // J. Polym. Sci. 1960. V. 47. № 149. P.75.
155. Glusker D.L., Lysloff I., Stiles E. // J. Polym. Sci. 1961. V. 49. № 152. P. 315.
156. Hatada K., Kitayama T., Fujikawa K., Ohta K., Yuki H. // Polym. Bull. (Berlin). 1978. V. 1. № 2. P. 103.
157. Gerner F.J., Höcker H., Müller A.H.E., Schulz G.V. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 4. P. 349.
158. Kawabata N., Tsuruta T. // Makromol. Chem. 1965. B. 86. S. 231.
159. Feit B.A. // Eur. Polym. J. 1967. V. 3. № 4. P. 523.
160. Busfield W.K., Methven J.M. // Polymer. 1973. V. 14. № 4. P. 137.
161. Tsvetanov Kh. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 5. P. 503.
162. Bywater S. // Pure Appl. Chem. 1962. V. 4. № 2–4. P. 319.
163. Glusker D.L., Galluccio R.A., Evans R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 187.
164. Baskaran D. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 4. P. 521.
165. Wiles D.M., Bywater S. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. Pt 1. P. 150.
166. Hatada K., Nakanishi H., Ute K., Kitayama T. // Polym. J. 1986. V. 18. № 8. P. 581.
167. Lochmann L., Lím D. // J. Organomet. Chem. 1973. V. 50. № 1. P. 9.
168. Lochmann L., Rodová M., Petránek J., Lím D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2295.
169. Lochmann L., Rodová M., Trekoval J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 9. P. 2091.
170. Jeuck H., Müller A.H.E. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 121.
171. Mita I., Watabe Y., Akatsu T., Kambe H. // Polym. J. 1973. V. 4. № 3. P. 271.
172. Kraft R., Müller A.H.E., Höcker H., Schulz G.V. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. № 6. P. 363.
173. Kunkel D., Müller A.H.E., Janata M., Lochmann L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 60. P. 315.
174. Johann C., Müller A.H.E. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. № 11. P. 687.
175. Tsvetanov Kh., Müller A.H.E., Schulz G.V. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 863.
176. Figini R.V. // Makromol. Chem. 1967. B. 107. S. 170.
177. Coleman B.D., Fox T.G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 9. P. 1241.
178. Szwarc M., Hermans J.J. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 8. P. 815.
179. Wang J.-S., Jérôme R., Teyssié Ph. // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. № 4. P. 208.
180. Красносельская И.Г., Денисов В.М., Ерусалимский Б.Л., Кольцов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1098.
181. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
182. Якиманский А.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 89.
183. Baskaran D., Chakrapani S., Sivaram S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7315.
184. Anderson B.C., Andrews G.D., Arthur J.P., Jacobson H.W., Melby L.R., Playtis A.J., Sharkey W.H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1599.
185. Baskaran D., Müller A.H.E., Sivaram S. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 14. P. 1901.
186. Müller A.H.E., Lochmann L., Trekoval J. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 6. S. 1473.
187. Seebach D., Amstutz R., Laube T., Schweizer W.B., Dunitz J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 19. P. 5403.
188. Seebach D. // Angew. Chem. 1988. B. 100. № 12. S. 1685.
189. Halaska V., Lochmann L. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1973. V. 38. № 6. P. 1780.
190. Wang J.-S., Jérôme R., Warin R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 6. P. 1402.
191. Yakimansky A.V., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1731.
192. Schlaad H., Kolshorn H., Müller A.H.E. // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. № 6. P. 517.
193. Kříž J., Dybal J., Vlček J., Janata M. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 9. P. 3039.

194. Weiss H., Yakimansky A.V., Müller A.H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 37. P. 8897.
195. Wang J.-S., Jérôme R., Warin R., Zhang H., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3376.
196. Wang J.-S., Jérôme R., Bayard Ph., Baylac L., Patin M., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4615.
197. Varshney S.K., Jérôme R., Bayard Ph., Jacobs C., Fayt R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4457.
198. Marchal J., Gnanou Y., Fontanille M. // Macromol. Symp. 1996. V. 107. № 1. P. 27.
199. Lavaud F., Fontanille M., Gnanou Y. // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 7195.
200. Yakimansky A.V., Müller A.H.E. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 21. P. 4932.
201. Wiles D.M., Bywater S. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 7. P. 1983.
202. Lochmann L., Müller A.H.E. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1657.
203. Lochmann L., Janata M., Machová L., Vlcek P., Mitterer J., Müller A.H.E. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 2. P. 29.
204. Lochmann L., Kolarik J., Doskocilova D., Vozka S., Trekoval J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 1727.
205. Fayt R., Forte R., Jacobs C., Jérôme R., Ouhadi T., Teyssié Ph., Varshney S.K. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1442.
206. Varshney S.K., Hautekeer J.P., Fayt R., Jérôme R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 10. P. 2618.
207. Forte R., Ouhadi T., Fayt R., Jérôme R., Teyssié Ph. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 8. P. 2233.
208. Hautekeer J.P., Varshney S.K., Fayt R., Jacobs C., Jérôme R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 17. P. 3893.
209. Jacobs C., Varshney S.K., Hautekeer J.P., Fayt R., Jérôme R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 17. P. 4024.
210. Varshney S.K., Jacobs C., Hautekeer J.P., Bayard Ph., Jérôme R., Fayt R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 18. P. 4997.
211. Kunkel D., Müller A.H.E., Janata M., Lochmann L. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 301.
212. Janata M., Lochmann L., Vlcek P., Dybal J., Müller A.H.E. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 1. S. 101.
213. Janata M., Lochmann L., Müller A.H.E. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 2. S. 625.
214. Baskaran D., Müller A.H.E., Sivaram S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1356.
215. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A., Kobayashi M. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1997. V. 34. № 10. P. 1845.
216. Ishizone T., Yoshimura K., Hirao A., Nakahama S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 25. P. 8706.
217. Kobayashi M., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6466.
218. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № S1. P. 4677.
219. Ishizone T., Yoshimura K., Yanase E., Nakahama S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 955.
220. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4411.
221. Ozaki H., Hirao A., Nakahama S. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. № 7. P. 2099.
222. Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальныи Э.В., Аресст-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 978.
223. Kitayama T., Shinozaki T., Sakamoto T., Yamamoto M., Hatada K. // Makromol. Chem., Suppl. 1989. V. 15. P. 167.
224. Schlaad H., Müller A.H.E. // Macromol. Symp. 1995. V. 95. № 1. P. 13.
225. Schmitt B., Schlaad H., Müller A.H.E., Mathiasch B., Steiger S., Weiss H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8340.
226. Ballard D.G.H., Bowles R.J., Haddleton D.M., Richards S.N., Sellens R., Twose D.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 22. P. 5907.
227. Schlaad H., Müller A.H.E. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 6. P. 399.
228. Schlaad H., Müller A.H.E. // Macromol. Symp. 1996. V. 107. № 1. P. 163.
229. Schlaad H., Müller A.H.E. // Polym. J. (Tokyo). 1996. V. 28. № 11. P. 954.
230. Schlaad H., Schmitt B., Müller A.H.E., Jungling S., Weiss H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 573.
231. Schlaad H., Schmitt B., Müller A.H.E. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 10. P. 1389.

232. Schlaad H., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7127.
233. Schmitt B., Schlaad H., Müller A.H.E., Mathiasch B., Steiger S., Weiss H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2887.
234. Wang J.-S., Jérôme R., Bayard P., Patin M., Teyssié Ph., Vuillemin B., Heim P. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4635.
235. Maurer A., Marcarian X., Müller A.H.E., Navarro C., Vuillemin. B. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 467.
236. Reetz M.T., Hütte S., Herzog H.M. // Macromol. Symp. 1996. V. 107. № 1. P. 209.
237. Reetz M.T., Ostarek R. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. № 3. P. 213.
238. Reetz M.T., Knauf T., Minet U., Bingel C. // Angew. Chem. 1988. B. 100. № 10. S. 1422.
239. Fieberg A., Broska D., Heibel C., Bandermann F. // Designed Monom. Polym. 1998. V. 1. № 3. P. 285.
240. Baskaran D., Chakrapani S., Sivaram S., Hogen-Esch T.E., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 9. P. 2865.
241. Zagala A.P., Hogen-Esch T.E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 3038.
242. Dimov D.K., Hogen-Esch T.E., Zagala A.P., Müller A.H.E., Baskaran D. // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 2. P. 662.
243. Dimov D.K., Hogen-Esch T.E. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 494.
244. Baskaran D., Müller A.H.E., Kolshorn H., Zagala A.P., Hogen-Esch T.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6695.
245. Warner W.N., Dimov D.K., Hogen-Esch T.E., Jüngling S., Warzelhan V. // Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 1. P. 74.
246. Dimov D.K., Warner W.N., Hogen-Esch T.E., Jüngling S., Warzelhan V. // Macromol. Symp. 2000. V. 157. № 1. P. 171.
247. Konigsmann H., Jüngling S., Müller A.H.E. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 11. P. 758.
248. Baskaran D., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1869.
249. Weiss H., Steiger S., Jüngling S., Yakimansky A.V., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3374.
250. Pepper D.C. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1975. V. 50. P. 51.
251. Matyjaszewski K., Sawamoto M. // Cationic Polymerizations: Mechanism, Synthesis and Applications / Ed. by Matyjaszewski K. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1996. V. 7. P. 265.
252. Matyjaszewski K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 13–14. P. 433.
253. Mayr H. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. № 12. P. 1371.
254. Winstein S., Robinson G.C. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 1. P. 169.
255. Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 14. P. 2285.
256. Matyjaszewski K., Sawamoto M. // Plast. Eng. (New York). 1996. V. 35. P. 265.
257. Johnson A.F., Young R.N. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1976. V. 56. P. 211.
258. Higashimura T., Kishiro O. // Polym. J. (Tokyo). 1977. V. 9. № 1. P. 87.
259. Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 4. S. 1077.
260. Puskas J.E., Kaszas G. // Progr. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 3. P. 403.
261. Gandini A., Plesch P.H. // Proc. Chem. Soc. 1964. July. P. 240.
262. Gandini A., Plesch P.H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965. V. 3. № 2. P. 127.
263. Gandini A., Cheradame H. // Adv. Polym. Sci. 1980. V. 34–35. № 1. P. 1.
264. Sawamoto M., Masuda T., Higashimura T., Kobayashi S., Saegusa T. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. № 2. S. 389.
265. Bossaer P.K., Goethals E.J., Hackett P.J., Pepper D.C. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. № 6. P. 489.
266. Obrecht W., Plesch P.H. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 5. S. 1459.
267. Sawamoto M., Fujimori J., Higashimura T. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 916.
268. Higashimura T., Teranishi H., Sawamoto M. // Polym. J. (Tokyo). 1980. V. 12. № 6. P. 393.
269. Miyamoto M., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. P. 265.
270. Higashimura T., Miyamoto M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 4. P. 611.
271. Matyjaszewski K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. № 3. P. 765.

272. Higashimura T., Aoshima S., Sawamoto M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 13–14. P. 457.
273. Kojima K., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1552.
274. Sawamoto M., Higashimura T. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 32. P. 131.
275. Héroguez V., Deffieux A., Fontanille M. // Polym. Bull. (Berlin) 1987. V. 18. № 4. P. 287.
276. Cho C.G., McGrath J.E. // J. Macromol. Sci., Chem. 1988. V. 25. № 5–7. P. 499.
277. Cho C.G., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 1. P. 455.
278. Choi W.O., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 48.
279. Nuyken O., Kröner H. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 2. P. 87.
280. Nuyken O., Kröner H. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 1. S. 1.
281. Van Meirvenne D., Haucourt N., Goethals E.J. // Polym. Bull. (Berlin). 1990. V. 23. № 2. P. 185.
282. Sawamoto M. // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 1. P. 111.
283. Sawamoto M., Okamoto C., Higashimura T. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2693.
284. Faust R., Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. № 7. P. 1847.
285. Plesch P.H. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 60. P. 11.
286. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L., Zubkov V.A. // J. Macromol. Sci., Chem. 1994. V. 31. № 2. P. 261.
287. Yakimansky A.V., Zubkov V.A., Iván B., Müller A.H.E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8696.
288. Cheradame H., Nguen A.H., Sigwalt P. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1976. V. 56. P. 335.
289. Penczek S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. № 3. P. 147.
290. Matyjaszewski K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 60. P. 107.
291. Kaszas G., Puskas J.E., Kennedy J.P., Chen C.C. // J. Macromol. Sci., Chem. 1989. V. 26. № 8. P. 1099.
292. Faust R., Iván B., Kennedy J.P. // J. Macromol. Sci., Chem. 1991. V. 28. № 1. P. 1.
293. Faust R., Iván B., Kennedy J.P. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 466.
294. Iván B., Kennedy J.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 11. P. 2880.
295. Balogh L., Wang L., Faust R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 13. P. 3453.
296. Balogh L., Fodor Zs., Kelen T., Faust R. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4648.
297. Plesch P.H. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 4. S. 1065.
298. Plesch P.H. // Macromol. Chem. (Oxford). 1973. V. 8. P. 305.
299. Grattan D.W., Plesch P.H. // J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 1979. V. 103. № 1. P. 81.
300. Biswas M., Kennedy J.P. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1986. V. 3. P. 113.
301. Yakimansky A.V., Erussalimsky B.L., Zubkov V.A. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 2. P. 489.
302. Kennedy J.P., Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 9. P. 1189.
303. Faust R., Fehervari A., Kennedy J.P. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 9. P. 1209.
304. Puskas J., Kaszas G., Kennedy J.P., Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 9. P. 1245.
305. Puskas J., Kaszas G., Kennedy J.P., Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 9. P. 1229.
306. Sawamoto M., Kennedy J.P. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 9. P. 1275.
307. Sawamoto M., Kennedy J.P. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 9. P. 1301.
308. Kaszas G., Puskas J., Kennedy J.P. // Polym. Bull. (Berlin). 1987. V. 18. № 2. P. 123.
309. Higashimura T., Kamigaito M., Kato M., Hasebe T., Sawamoto M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2670.
310. Vairon J.-P., Moreau M., Charleux B., Cretol A., Faust R. // Macromol. Symp. 2002. V. 183. № 1. P. 43.
311. Kaszas G., Puskas J., Kennedy J.P. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 13–14. P. 473.
312. Zsuga M., Kelen T., Balogh L., Majoros I. // Polym. Bull. (Berlin). 1992. V. 29. № 1–2. P. 127.
313. Kelen T., Zsuga M., Balogh L., Majoros I., Deak G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 67. P. 325.

314. Zsuga M., Kennedy J.P. // Polym. Bull. (Berlin). 1989. V. 21. № 1. P. 5.
315. Roth M., Patz M., Freter H., Mayr H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 722.
316. Puskas J.E., Lanzendorfer M.G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 25. P. 8684.
317. Maggio T.L., Storey R.F. // Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 958.
318. Matyjaszewski K., Lin C.-H., Bon A., Xiang J.S. // Macromol. Symp. 1994. V. 85. № 1. P. 65.
319. Kamigaito M., Maeda Y., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1643.
320. Zsuga M., Kelen T., Borbely J. // Polym. Bull. (Berlin). 1991. V. 26. № 4. P. 417.
321. Puskas J.E., Kaszas G., Litt M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5278.
322. Fodor Zs., Bae Y.C., Faust R. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 14. P. 4439.
323. Majoros I., Marsalko T.M., Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 9. P. 1675.
324. Kennedy J.P., Chou R.T., Chang V.C. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 1. P. 39.
325. Kennedy J.P., Chou R.T. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 1. P. 47.
326. Pi Z., Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 10. P. 1675.
327. Guhaniyogi S.C., Kennedy J.P., Ferry W.M. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 18. № 1. P. 25.
328. Fodor Zs., Faust R. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1998. V. 35. № 2. P. 375.
329. Плеши П. Катионная полимеризация. М.: Мир, 1966.
330. Sawamoto M., Kamigaito M. // Macromol. Symp. 2002. V. 177. № 1. P. 17.
331. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 3827.
332. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 895.
333. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4660.
334. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 5836.
335. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 15. P. 2728.
336. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5405.
337. Satoh K., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 5830.
338. Satoh K., Nakashima J., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 396.
339. Kamigaito M., Nakashima J., Satoh K., Sawamoto M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 10. P. 3540.
340. Arest-Yakubovich A., Nakhmanovich B., Zolotareva I., Yakimansky A., Pakuro N. // Macromol. Symp. 2004. V. 215. № 1. P. 281.
341. Allen P.E.M. // J. Macromol. Sci., Chem. 1980. V. 14. № 1. P. 11.
342. Novakov Ch., Vladimirov N., Stamenova R., Tsvetanov Ch. // Macromol. Symp. 2000. V. 161. № 1. P. 169.
343. Soum A., Fontanille M. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 5. S. 1145.
344. Nakhmanovich B.I., Urman Ya.G., Arest-Yakubovich A.A. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 201. № 8. P. 1327.
345. Ерусалимский Б.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 1. С. 139.
346. Matyjaszewski K. // Current Opinion in Solid State Mater. Sci. 1996. V. 1. № 6. P. 769.
347. Percec V., Tirrell D.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 10. P. 1705.
348. Goto A., Fukuda T. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 4. P. 329.
349. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
350. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
351. Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 12. P. 2121.
352. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
353. Chieffari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijis G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
354. Wieland P.C., Räther B., Nuyken O. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 9. P. 700.
355. Fukuda T., Yoshikawa C., Kwak Y., Goto A., Tsujii Y. // Advances in Controlled/Living Radical Polymeriza-

- tion / Ed. by Matyjaszewski K. ACS Symp. Ser. 2003. № 854. Ch. 3. P. 24.
356. Fischer H. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 14. P. 3925.
357. Fischer H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
358. Fischer H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 13. P. 1885.
359. Souaille M., Fischer H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P. 7378.
360. Fischer H. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3581.
361. Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Fukuda T., Goto M., Kobayashi K., Akaike T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1064.
362. Fukuda T., Goto A., Ohno K. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 4. P. 151.
363. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
364. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada B. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
365. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2137.
366. Souaille M., Fischer H. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 1. P. 248.
367. Müller A.H.E., Zhuang R., Yan D., Litvinenko G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 4326.
368. Müller A.H.E., Litvinenko G., Yan D. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2346.
369. Moad G., Chiehari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 9. P. 993.
370. Ganachaud F., Monteiro M.J., Gilbert R.G., Dourges M.-A., Thang S.H., Rizzardo E. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 18. P. 6738.
371. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., Davis T.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 9. P. 1353.
372. Monteiro M.J., de Brouwer H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 349.
373. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
374. Matyjaszewski K. // Macromol. Symp. 1996. V. 111. № 1. P. 47.
375. Goto A., Ohno K., Fukuda T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2809.
376. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2987.
377. Catala J.M., Bubel F., Hammouch S.O. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8441.
378. Fukuda T., Terauchi T. // Chem. Lett. 1996. № 4. P. 293.
379. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4272.
380. Gilbert R.G. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 7. P. 1491.
381. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5183.
382. Goto A., Terauchi T., Fukuda T., Miyamoto T. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 8. P. 673.
383. Слонкина Е.В., Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 10. С. 1873.
384. Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.-P., Tordo P., Gnanou Y. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 25. P. 5929.
385. Goto A., Fukuda T. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 16. P. 2138.
386. Moad G., Rizzardo E. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8722.
387. Marsal P., Roche M., Tordo P., de Claire P. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 15. P. 2899.
388. Miura Y., Nakamura N., Taniguchi I. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 447.
389. Wetter C., Gierlich J., Knoop C.A., Müller C., Schulte T., Studer A. // Chemistry - A Eur. J. 2004. V. 10. № 5. P. 1156.
390. Kazmaier P.M., Moffat K.A., Georges M.K., Veregin R.P.N., Hamer G.K. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1841.
391. Королев Г.В., Бакова Г.М., Березин М.П., Голубев В.А., Грачев В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 3. С. 10.
392. Lutz J.-F., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 3. P. 189.
393. Fukuda T., Goto A. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. № 8. P. 683.
394. Ananchenko G.S., Fischer H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 20. P. 3604.

395. Goto A., Kwak Y., Yoshikawa C., Tsujii Y., Sugiura Y., Fukuda T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3520.
396. Ananchenko G.S., Souaille M., Fischer H., Le Mercier C., Tordo P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 19. P. 3264.
397. Schulte T., Studer A. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3078.
398. Benoit D., Chaplinski V., Braslav R., Hawker C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 16. P. 3904.
399. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 618.
400. Listigovers N.A., Georges M.K., Odell P.G., Keoshkerian B. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8992.
401. Gridnev A.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7651.
402. Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2503.
403. Marque S., Le Mercier C., Tordo P., Fischer H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4403.
404. Chong Y.K., Ercole F., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Anderson A.G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6895.
405. Studer A., Harms K., Knoop C., Müller C., Schulte T. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 1. P. 27.
406. Knoop C., Studer A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 52. P. 16327.
407. DrockenMüller E., Catala J.-M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 7. P. 2461.
408. DrockenMüller E., Lamps J.-Ph., Catala J.-M. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2076.
409. Marque S., Fischer H., Baier E., Studer A. // J. Org. Chem. 2001. V. 66. № 4. P. 1146.
410. Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., Mardare D., Shigemoto T. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. № 1. P. 83.
411. Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Колякина Е.В., Семенычева Л.Л. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 9. С. 1500.
412. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Павловская М.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 5. С. 799.
413. Гришин Д.Ф., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Колякина Е.В., Щепалов А.А., Павловская М.В., Семенычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1742.
414. Catala J.-M., Jousset S., Lamps J.-P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8654.
415. Detrembleur C., Claes M., Jérôme R. // Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K. ACS Symp. Ser. 2003. № 854. Ch. 35. P. 496.
416. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
417. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 3. С. 483.
418. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
419. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
420. Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 6. С. 881.
421. Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
422. Detrembleur C., Sciannamea V., Koulic C., Claes M., Hoebeke M., Jérôme R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7214.
423. Grishin D.F., Moykin A.A., Smirnova E.P., Pavlovskaya M.V., Semyonycheva L.L. // Mendeleev Commun. 2000. № 4. 152.
424. Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Семенычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1913.
425. Detrembleur C., Teyssié Ph., Jérôme R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 5. P. 1611.
426. Borsig E., Lazar M., Capla M., Florian S. // Angew. Makromol. Chem. 1969. B. 9. S. 89.
427. Braun D. // Macromol. Symp. 1996. V. 111. № 1. P. 63.
428. Chernikova E.V., Pokataeva Z.A., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 1. P. 188.
429. Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1205.
430. Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 221.
431. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 127.
432. Wayland B.B., Poszmik G., Mukerjee S.L., Fryd M. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 17. P. 7943.

433. Arvanitopoulos L.D., King B.M., Huang C.-Y., Harwood H.J. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 752.
434. Matyjaszewski K., Patten T.E., Xia J. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 4. P. 674.
435. Davis K.A., Paik H.-J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1767.
436. Wang J.-L., Grimaud T., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6507.
437. Matyjaszewski K., Coca S., Gaynor S.G., Wei M., Woodworth B.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5967.
438. Shipp D.A., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 9. P. 2948.
439. Chambard G., Klumperman B., German A.L. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3420.
440. Zhang H., Klumperman B., Ming W., Fischer H., van der Linde R. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 18. P. 6169.
441. Zhang H., Klumperman B., van der Linde R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2261.
442. Pintauer T., Zhou P., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 28. P. 8196.
443. Klumperman B., Chambard G., Brinkhuis H.G. // Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K. ACS Symp. Ser. 2003. № 854. Ch. 13. P. 180.
444. Yoshikawa C., Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 3. P. 908.
445. Patten T.E., Matyjaszewski K. // Adv. Mater. 1998. V. 10. № 12. P. 901.
446. Wakioka M., Baek K.-Y., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 2. P. 330.
447. Venkatesh R., Klumperman B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1226.
448. Davis K.A., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 11. P. 4039.
449. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7901.
450. Patten T.E., Xia J., Abernathy T., Matyjaszewski K. // Science. 1996. V. 272. № 5263. P. 866.
451. Davis K., O'Malley J., Paik H.-J., Matyjaszewski K. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 687.
452. Schellekens M.A.J., Klumperman B., van der Linde R. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 9. P. 1595.
453. Singha N.K., Klumperman B. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 16. P. 1116.
454. Singha N.K., Rimmer S., Klumperman B. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 1. P. 159.
455. Matyjaszewski K., Paik H.-J., Zhou P., Diamanti S.J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 15. P. 5125.
456. Gillies M.B., Matyjaszewski K., Norrby P.-O., Pintauer T., Poli R., Richard Ph. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8551.
457. Matyjaszewski K. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 736.
458. Kickelbick G., Pintauer T., Matyjaszewski K. // New J. Chem. 2002. V. 26. № 4. P. 462.
459. Percec V., Barboiu B. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7970.
460. Percec V., Barboiu B., Neumann A., Ronda J.C., Zhao M. // Macromolecules 1996. V. 29. № 10. P. 3665.
461. Haddleton D.M., Jasieczek C.B., Hannon M.J., Shooter A.J. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 2190.
462. Granel C., Dubois Ph., Jérôme R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8576.
463. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
464. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1721.
465. Ando T., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1070.
466. Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4507.
467. Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8161.
468. Le Grogne E., Claverie J., Poli R. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 39. P. 9513.
469. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
470. Clark A.J., Battle G.M., Heming A.M., Haddleton D.M., Bridge A. // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. № 10. P. 2003.
471. Matyjaszewski K. // Macromol. Symp. 2002. V. 182. № 1. P. 209.
472. Pintauer T., Braunecker W., Collange E., Poli R., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 8. P. 2679.

473. Matyjaszewski K. // *Macromol. Symp.* 1998. V. 134. № 1. P. 105.
474. Qiu J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 19. P. 5643.
475. Matyjaszewski K., Jo S.M., Paik H.-J., Shipp D.A. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 20. P. 6431.
476. Gnanou Y., Hizal G. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 2. P. 351.
477. Haddleton D.M., Clark A.J., Crossman M.C., Duncalf D.J., Heming A.M., Morsley S.R., Shooter A.J. // *Chem. Commun.* 1997. № 13. P. 1173.
478. Haddleton D.M., Kukulj D., Duncalf D.J., Heming A.M., Shooter A.J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5201.
479. Haddleton D.M., Shooter A.J. // *Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 738.
480. Nishikawa T., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2244.
481. Hamasaki S., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 2934.
482. Matyjaszewski K., Xia J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
483. Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K. // *Progr. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 10. P. 2083.
484. Matyjaszewski K., Gaynor S., Wang J.-S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 6. P. 2093.
485. Gaynor S.G., Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8051.
486. Asandei A.D., Percec V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 19. P. 3392.
487. Percec V., Popov A.V., Ramirez-Castillo E., Monteiro M., Barboiu B., Weichold O., Asandei A.D., Mitchell C.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 18. P. 4940.
488. Percec V., Popov A.V., Ramirez-Castillo E., Weichold O. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 21. P. 3283.
489. Iovu M.C., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 25. P. 9346.
490. De Léon-Sáenz E., Morales G., Guerrero-Santos R., Gnanou Y. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 1. P. 74.
491. Yamago S., Iida K., Yoshida J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 12. P. 2874.
492. Yamago S., Iida K., Yoshida J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 46. P. 13666.
493. Yamago S., Iida K., Nakajima M., Yoshida J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 11. P. 3793.
494. Goto A., Kwak Y., Fukuda T., Yamago S., Iida K., Nakajima M., Yoshida J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 29. P. 8720.
495. Mayadunne R.T.A., Jeffery J., Moad G., Rizzardo E. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 5. P. 1505.
496. Chong Y.K., Le T.P.T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 6. P. 2071.
497. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
498. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 3. P. 402.
499. Hawthorne D.G., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
500. Du F.-S., Zhu M.-Q., Guo H.-Q., Li Z.-C., Li F.-M., Kamachi M., Kajiwara A. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 17. P. 6739.
501. Moad G., Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromol. Symp.* 2002. V. 182. № 1. P. 65.
502. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
503. Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 7. P. 2273.
504. Farmer S.C., Patten T.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 4. P. 555.
505. Wang A.R., Zhu S., Kwak Y., Goto A., Fukuda T., Monteiro M.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 18. P. 2833.
506. Monteiro M.J., Bussels R., Beuermann S., Buback M. // *Austral. J. Chem.* 2002. V. 55. № 6–7. P. 433.
507. Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 3026.
508. De Brouwer H., Schellekens M.A.J., Klumperman B., Monteiro M., German A.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 19. P. 3596.
509. Quinn J.F., Davis T.P., Rizzardo E. // *Chem. Commun.* 2001. № 11. P. 1044.

510. Barner-Kowollik C., Davis T.P., Heuts J.P.A., Stenzel M.H., Vana P., Whittaker M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 3. P. 365.
511. Wulkow M., Busch M., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 6. P. 1441.
512. Barner-Kowollik C., Coote M.L., Davis T.P., Radom L., Vana P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 18. P. 2828.
513. Barner L., Quinn J.F., Barner-Kowollik C., Vana P., Davis T.P. // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 3. P. 449.
514. Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Macromol. Theory Simul.* 2002. V. 11. № 8. P. 823.
515. Vana P., Albertin L., Barner L., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 22. P. 4032.
516. Vana P., Quinn J.F., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Austral. J. Chem.* 2002. V. 55. № 6–7. P. 425.
517. Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 22. P. 8300.
518. Barner-Kowollik C., Vana P., Quinn J.F., Davis T.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 8. P. 1058.
519. Toy A.A., Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 3. P. 744.
520. Davis T.P., Barner-Kowollik C., Nguyen T.L.U., Stenzel M.H., Quinn J.F., Vana P. // *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K.* ACS Symp. Ser. 2003. № 854. Ch. 38. P. 551.
521. Coote M.L., Radom L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 6. P. 1490.
522. Coote M.L., Radom L. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 2. 590.
523. Lai J.T., Filla D., Shea R. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 18. P. 6754.
524. Loiseau J., Doeerr N., Suau J.M., Egraz J.B., Llau-ro M.F., Ladaviere C., Claverie J. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 9. P. 3066.
525. Thomas D.B., Sumerlin B.S., Lowe A.B., McCormick C.L. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 5. P. 1436.
526. Donovan M.S., Sanford T.A., Lowe A.B., Sumerlin B.S., Mitsukami Y., McCormick C.L. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 12. P. 4570.
527. McCormick C.L., Lowe A.B. // *Polym. Prepr.* 2002. V. 43. № 2. P. 128.
528. Sumerlin B.S., Donovan M.S., Mitsukami Y., Lowe A.B., McCormick C.L. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 19. P. 6561.
529. Boutevin B. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 18. P. 3235.
530. Taton D., Wilczewska A.-Z., Destarac M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 18. P. 1497.
531. Destarac M., Brochon C., Catala J.-M., Wilczewska A., Zard S.Z. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 16. P. 2281.
532. Destarac M., Bzducha W., Taton D., Gauthier-Gillaizeau I., Zard S.Z. // *Macromol. Rapid Commun.* 2002. V. 23. № 17. P. 1049.
533. Adamy M., van Herk A.M., Destarac M., Monteiro M.J. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 7. P. 2293.
534. Stenzel M.H., Cummins L., Roberts G.E., Davis T.P., Vana P., Barner-Kowollik C. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 9. P. 1160.
535. McCormick C.L., Lowe A.B. // *Acc. Chem. Res.* 2004. V. 37. № 5. P. 312.
536. Vasilieva Yu.A., Thomas D.B., Scales C.W., McCormick C.L. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 8. P. 2728.
537. Laus M., Papa R., Sparmacci K., Alberti A., Benaglia M., Macciantelli D. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 21. P. 7269.
538. Dureault A., Gnanou Y., Taton D., Destarac M., Leising F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003. V. 42. № 25. P. 2869.
539. Jagur-Grodzinski J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 13. P. 2116.
540. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3747.
541. Matyjaszewski K. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 174. № 1. P. 51.
542. Lutz J.-F., Pakula T., Matyjaszewski K. // *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K.* ACS Symp. Ser. 2003. № 854. Ch. 19. P. 268.
543. Puskas J.E., Antony P., Kwon Y., Paulo C., Kovar M., Norton P.R., Kaszas G., Altstadt V. // *Macromol. Mater. Eng.* 2001. V. 286. № 10. P. 565.
544. Pyun J., Matyjaszewski K. // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. № 10. P. 3436.

## Mechanisms of Living Polymerization of Vinyl Monomers

A. V. Yakimansky

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—The synthetic polymer chemistry has witnessed a rapid development during the last years due to the wide use of living polymerization techniques. Living anionic polymerization was discovered by M. Szwarc in the 1950s for nonpolar vinyl monomers (butadiene and styrene) and subsequently was extended to polar vinyl monomers (acrylonitrile, acrylates, methacrylates, etc.). Later on, methods of livingness, that is, suppression of chain termination and transfer, were elaborated for both cationic (Sawamoto, Kennedy, etc.) and radical polymerizations (Matyjaszewski, etc.). The general principle underlying these processes is that the livingness of active species may be increased by reducing their reactivity via reversible transformation into the so-called dormant state. The examples of these living processes are provided by cationic polymerization carried out in the presence of electron donors, radical polymerization conducted in the presence of stable counter radicals, atom-transfer radical polymerization, and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. The review surveys general principles and state-of-the-art in this area. Special attention is given to kinetics and mechanisms of these processes in relation to optimization and control of molecular-mass characteristics of the resulting polymers. The reactivity of various types of active species (associates, contact and separated ion pairs, polarized ionic bonds, and free ions and radicals) and ways of rapid exchange between active and dormant species that is necessary for controlling chain propagation are considered.