

ОБЗОРЫ

УДК 541(127+515+64):542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

© 2024 г. М. Ю. Заремский^{а,*}, Э. Э. Алиев^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

*e-mail: zaremski@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

После доработки 25.10.2024 г.

Принята к публикации 15.11.2024 г.

Настоящая статья – первое обобщение материала, накопленного в исследовании кинетики радикальной полимеризации с раскрытием цикла циклических кетенацеталей. Основное внимание удалено отличию кинетики радикальной полимеризации указанных мономеров от кинетики полимеризации виниловых мономеров. Отмечено различие в механизме элементарных актов инициирования и ограничения цепи. Рассмотрены кинетические особенности контролируемой полимеризации циклических кетенацеталей по механизму обратимого ингибиования, переноса атома и обратимой передачи цепи.

DOI: 10.31857/S2308114724020019, EDN: NCBVPQ

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних семи лет вышли уже четыре обзора по радикальной полимеризации циклических кетенацеталей с раскрытием цикла [1–4]. Это свидетельствует о большом интересе химиков к данному процессу. Прежде всего он обусловлен тем, что радикальная полимеризация с участием названных мономеров по мнению многих ученых – это один из путей синтеза биодеградируемых полимеров, поскольку при раскрытии цикла кетенацетала формируется сложноэфирная связь. Немаловажен и тот аспект, что радикальная полимеризация кетенацеталей может происходить по механизму обратимой деактивации цепи, включая обратимое ингибиование, полимеризацию с переносом атома и с обратимой передачей цепи (**ОПЩ**).

В первом фундаментальном обзоре [1], посвященном радикальной полимеризации циклических мономеров, основное внимание уделяется полноте раскрытия цикла кетенацеталей и особенностям их сополимеризации с виниловыми мономерами. Второй краткий обзор [2] представляет собой дополнение первого. В третьей работе [3] главным образом обсуждаются вопросы синтеза новых кетенацеталей и полимеров на их основе. Также вышел миниобзор (так его назвали сами авторы), посвященный контролируемому

синтезу разлагаемых и перерабатываемых полимеров [4], в котором основное внимание удалено разложению полимеров, в том числе на основе кетенацеталей.

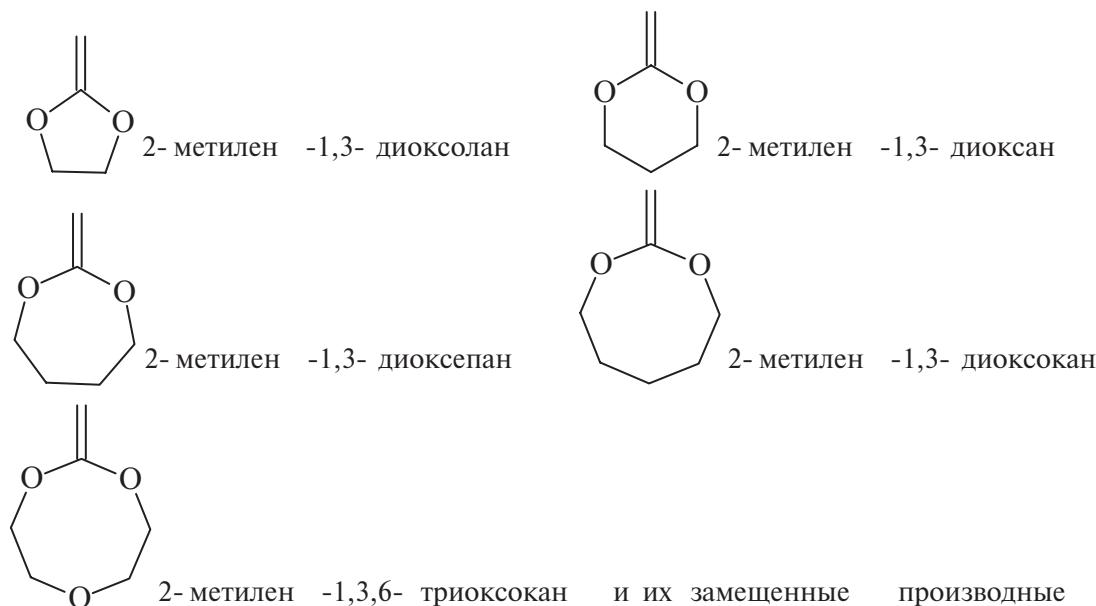
Во всех названных обзорах подробно рассмотрены вопросы полноты раскрытия цикла, однако сведений о кинетических особенностях радикальной полимеризации кетенацеталей крайне мало. Кроме того, описание контролируемой радикальной полимеризации кетенацеталей, к сожалению, не отражает всей совокупности результатов в данной области.

В связи с этим в настоящей работе своей целью мы поставили подробно рассмотреть кинетику и механизм классической радикальной полимеризации циклических кетенацеталей, а также возможность их полимеризации по радикальному механизму с обратимой деактивацией цепи. Мы представляем не только литературные данные, но и наши собственные результаты¹.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ

В радикальную полимеризацию с раскрытием цикла вступают 5–8-членные кетенацетали:

¹ Последнее всегда оговаривается словами “по нашим данным” и.т.п.



Первое, что бросается в глаза при анализе литературных данных, — невоспроизводимость, казалось бы, самых простых результатов — выхода полимера во времени (табл. 1). Это удобнее всего проиллюстрировать на примере полимеризации наиболее изученного мономера 2-метилен-1,3-диоксепана (**МДО**). Достаточно сравнить данные работ [5, 6]. То же наблюдение характерно и для данных по конверсии 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (**БМДО**): практически в одних условиях значения разнятся от почти полного отрицания полимеризации до выхода в 56% за 8 ч.

Большая часть особенностей кинетики радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла связана с их предельно низкой активностью. Это относится и к отмеченной выше невоспроизводимости, поскольку при низкой активности мономеров большую роль играет аккуратность его очистки от всевозможных активирующих и ингибирующих примесей².

Хорошо известно, что об активности мономеров в радикальной полимеризации свидетельствуют константы сополимеризации. В табл. 2 представлены значения r_1 и r_2 при сополимеризации кетенацеталей с тремя типичными виниловыми мономерами — стиролом, ММА и винилацетатом. Видно, что активность кетенацеталей на один–три порядка уступает активным мономерам, таким как стирол и ММА, и даже в несколько раз ниже, чем неактивного винилацетата.

² Не исключено, что невоспроизводимость в измерениях выхода полимера связана с тем, что выделение полимеров во всех случаях осуществляли путем осаждения, что чревато большими потерями, особенно низкомолекулярной фракции (см. ниже).

Вторым доказательством низкой активности кетенацеталей служит высокое значение теплоты полимеризации. Для МДО в интервале 70–125°C величина ΔH составляет -130 ± 10 кДж/моль [7], что на 35–40 кДж выше, чем для таких неактивных виниловых мономеров, как этилен и винилацетат. По законам реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации высокое значение теплового эффекта полимеризации означает высокую активность радикалов роста и соответственно очень низкую активность самого мономера.

Инициирование

Естественным следствием низкой реакционной способности кетенацеталей в радикальной полимеризации является необходимость предельно высокой концентрации инициатора. Обычно она составляет от 1 до 3 мол. % (чаще всего 2.0–2.5 мол. %), что в пересчете на принятые в химической кинетике размерности составляет примерно 0.1–0.3 моль/л. Описана даже полимеризация МДО под действием 20 мол. % (≈ 2 моль/л!) ДАК. Такие количества на один–два порядка выше, чем используют при полимеризации виниловых мономеров.

Инициирование полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла проводят под действием обычных радикальных инициаторов: при умеренных температурах (50–80°C) используют ДАК, при повышенных (120–140°C) — ди-*трет*-бутилпероксид

Таблица 1. Конверсия МДО и БМДО в радикальной полимеризации в различных условиях

Мономер	Инициатор	[I], мол. %	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	Литература
МДО	ДАК	2.0	50	48	70	[69]
				72	59	[70]
		0.1	60	48	87	[71]
		2.0	60	3	99	[8]
				68	18	[5]
		1.0	65	24	86	[6]
		2.5	70	12	80	[1]
		1.2	85	24	97	[2]
	ДТБП	0.5–3.0	120	6	90	[23]
		2.0	120	72	86	[31]
		2.0	125	15	64	[71]
		2.5	120	15	43	[72]
БМДО	ДТБП	3.0	120	24	<5	[31]
		1.6	120	48	39	[72]
		1.0 (мас.%)	120	18	40	[57]
		2.0	120	8	56	[73]

Таблица 2. Константы сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами

M1	M2 = стирол			M2 = MMA			M2 = ViAc		
	r_1	r_2	литература	r_1	r_2	литература	r_1	r_2	литература
МФДЛ*				0.01	4.0	[74]	—	—	—
МДО	0.021	23	[44]	0.04 0.057	3.5 34	[75] [76]	0.93 0.47 0.43	1.71 1.53 3.25	[33] [77] [78]
БМДО	1.08	8.5	[79]**	0.53	1.96	[27]**	—	—	—

*2-метилен-4-фенил-1,3-диоксолан. ** Данные получены в ATRP.

(ДТБП). В качестве инициаторов полимеризации кетенацеталей практически не применяются ацильные перекиси за исключением единичных упоминаний перекиси бензоила [8]. Описано также фотоинициирование полимеризации под действием Irgacure 184, бензоиновых эфиров и других фотоинициаторов [8, 9].

Влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации кетенацеталей было изучено в работе [10] на примере системы ДАК–МДО (65°C) в интервале концентраций ДАК 0.04–0.36 моль/л. Наблюдалась четкая тенденция возрастания скорости полимеризации с увеличением концентрации инициатора, однако разброс данных не позволяет сделать однозначный вывод о значении порядка скорости по инициатору.

По нашим данным, порядок скорости полимеризации по инициатору ДАК при 70°C равен 0.75 ± 0.06 , а по ДТБП – 0.61 ± 0.08 (рис. 1). Дробное значение параметра указывает на сложный механизм полимеризации.

Для определения скорости и эффективности инициирования мы использовали стандартную методику ингибирования. Измеряли величину индукционного периода при полимеризации МДО под действием ДАК в массе, 25- и 50%-ном растворе бензола в присутствии различных концентраций ТЕМПО. Оказалось, что скорость инициирования при низких концентрациях МДО не зависит от концентрации мономера (рис. 2а). При повышении концентрации инициатора до 0.2 моль/л величина

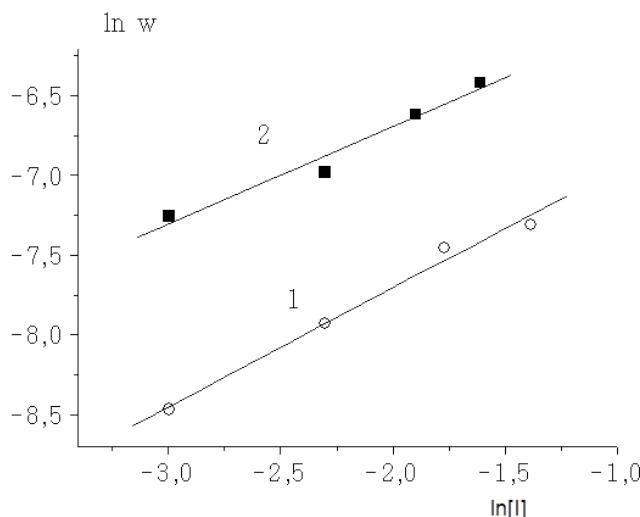


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации МДО от концентрации ДАК при 70°C (1) и ДТБП при 125°C (2) в логарифмических координатах.

индукционного периода (а следовательно, и скорость инициирования) становятся зависимыми от концентрации мономера (рис. 2б). Эффективность инициирования при 70°C, рассчитанная как отношение скорости инициирования к скорости распада ДАК [11], составляет 0.39–0.40 при $[ДАК] = 0.01$ моль/л, и 0.37, 0.32, 0.22 при $[ДАК] = 0.2$ моль/л при полимеризации в массе, 50- и 25%-ном растворе бензола соответственно. Последнее означает, что скорость инициирования определяется не столько скоростью распада ДАК, сколько скоростью присоединения первичных радикалов к мономеру. Этот результат вполне согласуется с тем, что кетенацетали – неактивные мономеры.

Оцененная нами энергия активации инициирования полимеризации в системе МДО–ДАК в интервале 60–80°C составила 140 ± 10 кДж/моль, что на 15 кДж/моль больше, чем энергия активации распада ДАК [11]. Такое завышение естественно связать с вкладом в энергию активации инициирования энергии активации присоединения радикалов инициатора к мономеру. Это еще раз подтверждает наше предположение о том, что скорость инициирования определяется не только скоростью распада ДАК, но и скоростью присоединения первичных радикалов к мономеру.

Низкая эффективность инициирования является, по-видимому, основной причиной использования высокой концентрации инициаторов полимеризации кетенацеталей. В противном случае полимеризация переходит в режим “dead end” (когда инициатор распадается прежде, чем успеет заполимеризоваться весь мономер). В качестве примера приведем наши данные.

Если концентрация ДТБП равна 0.18 моль/л, то полимеризация МДО при 125°C достигает полного превращения. Если она составляет 0.05 и 0.015 моль/л, то предельная конверсия не превышает 55 и 35% соответственно.

Рост цепи

Как уже говорилось, основное внимание исследователей полимеризации кетенацеталей было уделено степени раскрытия ацетального цикла. В отличие от катионной полимеризации, где в подавляющем большинстве случаев происходит исключительно виниловая полимеризация без раскрытия цикла, и только при температурах 130–180°C реализуется его частичное раскрытие [1], в радикальном процессе возможны три типа полимеризации – с нулевым, частичным и полным раскрытием цикла.

Подробно эти вопросы рассмотрены в обзоре 2017 г. [1]. Здесь же мы ограничимся приведением сводной таблицы полученных результатов (табл. 3) и формулировкой общих закономерностей, которые можно наблюдать при радикальном раскрытии циклов кетенацеталей.

Полнота раскрытия ацетального цикла зависит прежде всего от природы мономера (размера цикла, наличия и строения заместителей в цикле) и во вторую очередь – от температуры и других условий полимеризации.

Полуэмпирический квантово-химический расчет методом молекулярных орбиталей предсказывает полное раскрытие цикла МФДЛ и МДО и частичное раскрытие 5- и 6-членных незамещенных кетенацеталей 2-метилен-1,3-диоксолана и 2-метилен-1,3-диоксана [12]. Результаты ЯМР-анализа полученных полимеров это полностью подтверждают (табл. 3).

Пятичленный незамещенный 2-метилен-1,3-диоксолан полностью раскрывается лишь при 160°C, но уже введение в положение 4 фенильного заместителя обеспечивает полное раскрытие цикла в интервале температур 60–150°C. Интересно, что при переходе от обычной радикальной полимеризации МФДЛ при 85–120°C к полимеризации с переносом атома в том же интервале температур степень раскрытия цикла резко падает от 100 до 30–60%, причем чем выше температура, тем это падение заметнее [13] (см. ниже).

При замене фенильного заместителя в диоксолановом цикле на алкильный, полное его раскрытие происходит только при полимеризации в растворе. Дизамещенные 4,5-диалкил- или диарилметилендиоксоланы по радикальному механизму вообще не полимеризуются [14].

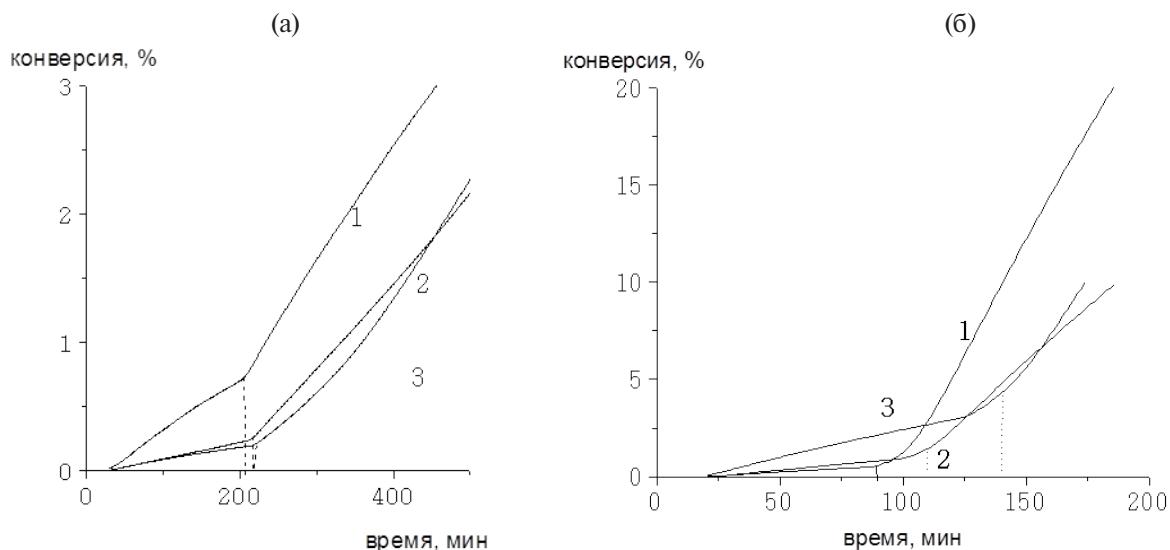
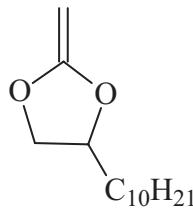
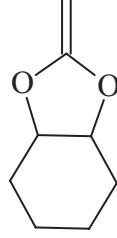
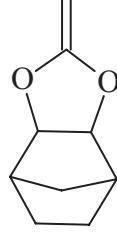
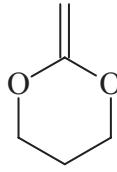
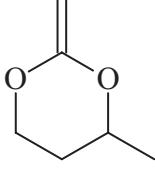
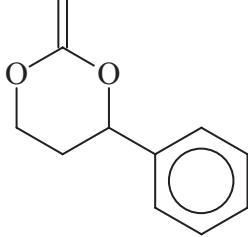
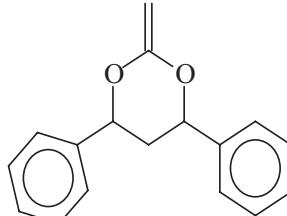


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации МДО в присутствии ингибитора ТЕМПО в масце (1), а также в 50% (2) и 25%-ном растворе бензола (3). [ДАК] = 0.01 (а) и 0.2 моль/л (б), [ТЕМПО] = 0.0038 (а) и 0.032 моль/л (б), $T = 70^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Степень раскрытия цикла кетенацеталей в различных условиях

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
Размер цикла 5			
	50°C, в масце 60°C 65°C, в ТГФ 70°C, в масце 120°C, в масце 120°C, в масце 125°C, в <i>t</i> -BuOH 150°C, в масце 160°C, в масце	51 50 49 61 87 75 83 83 100	[28] [37] [23] [37] [80] [37] [71] [37] [80]
	Фотополимеризация при 30°C 70°C, в масце 120°C, в масце 60–150°C, в масце 124°C, в масце 124°C, 39% раствор в бензоле	100 100 100 100 100 100	[80] [81] [81] [81] [18] [82]
	60°C, в масце 80°C, в масце 90°C, в масце 110°C, в масце 110°C, 50% раствор в бензоле	50 63 67 78 100	[82] [30] [30] [30] [30]

Продолжение табл. 3

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
	60°C, в массе 80°C, в массе 90°C, в массе 110°C, в массе 110°C, 50% раствор в бензоле	55 65 74 88 100	[30] [30] [30] [30] [30]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 80°C, в массе 120-160°C, в массе	0 0 0	[30] [83] [37]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 80°C, в массе	0 0	[83] [84]
Размер цикла 6			
	50°C, в массе 65°C, в ТГФ 70°C 100°C, в массе 130°C, в Ру 150°C, в массе	32 9 36 47 85 61	[37] [23] [1] [37] [71] [37]
	50°C 120°C	62 89	[1] [1]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 80°C, в массе 120°C, в массе	0 0 0	[84] [15] [15]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 110°C, в массе 110°C, в диоксане	0 0	[15] [15] [15]

Продолжение табл. 3

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
	120°C, разбавленный раствор в бензоле	100	[1]
	110°C	80	[1]
	110°C	78	[1]
Размер цикла 7			
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ То же 50°C, в масце 50°C, в масце 65°C, в ТГФ 85°C, в масце 85°C, в масце+УЗ 120°C 125°C, в масце 50–150°C, в масце	100 88 99.6 100 100 99.4 97 89 100 100 100	[8] [2] [9] [15] [71] [23] [2] [2] [80] [71] [37]
	60°C, в масце 65°C, в масце	100 100	[15] [15]
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ 85°C, в масце 85°C, в масце+УЗ 120°C в масце	67 95 60 ≈100	[2] [2] [2] [72]
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ 80–120°C, ATRP 85°C, в масце 85°C, в масце +УЗ 120°C, в масце	76 100 45 46 100	[2] [15] [2] [2] [72]

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
	50°C, в массе 150°C, в массе	“Частично” 100	[15] [22]
Размер цикла 8			
	65°C, в ТГФ	99.8	[23]
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ 65–85°C, в <i>t</i> -BuOH 70°C, в хлорбензоле 85°C, в массе 85°C, в массе +УЗ	94 98–99.5 100 80 94	[2] [15] [15] [2] [2]

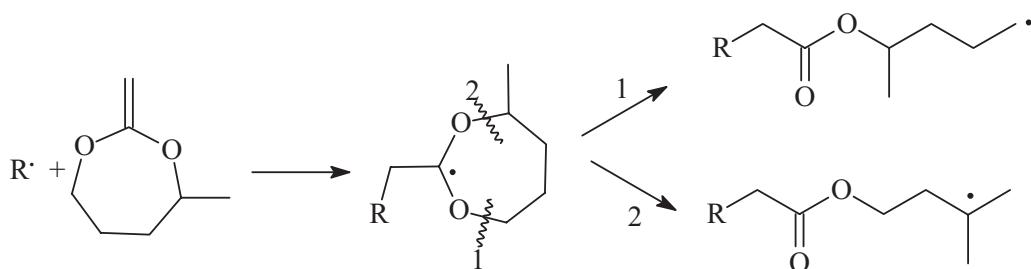
4,5-циклизированные диоксоланы (например, 3-метилен-2,4-диокса-бицикло [4.3.0] нонан) полимеризуются исключительно с раскрытием двойной связи.

Шестичленные циклы кетенацеталей практически не раскрываются по радикальному механизму. Раскрытие становится возможным лишь при наличии двух алкильных заместителей одновременно в положении 3 или двух алкильных заместителей в положениях 4 и 6. В последнем случае при полимеризации 2-метилен-4,6-диметилдиоксана в разбавленном растворе при 120°C удалось наблюдать полное раскрытие цикла. Странно, но фенильные заместители, наоборот, делают раскрытие диоксанового цикла невозможным [15].

Общепринятым считается, что 7- и 8-членные циклы кетенацеталей раскрываются в ходе полимеризации полностью. Однако в работе [2] приводятся существенно меньшие доли раскрывающихся циклов.

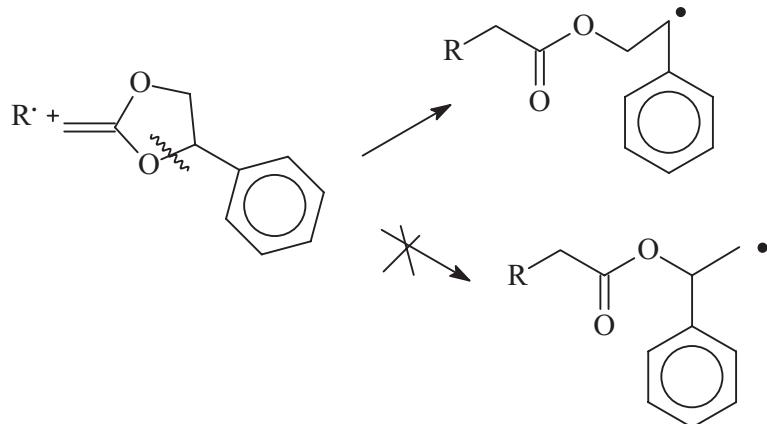
Раскрытие цикла 99% и более характерно и для сополимеризации МДО с акрилатами [16]. Полное раскрытие цикла наблюдается и при сополимеризации БМДО с различными мономерами; именно это обстоятельство обеспечивает данному мономеру “лидирующую позицию” в синтезе легко- и биоразлагаемых сополимеров в настоящее время [1].

При полимеризации замещенных 7-членных несимметричных циклических кетенацеталей возможно два пути раскрытия цикла, например, для 4-метилпроизводного – с формированием первичного (1) или вторичного (2) радикала роста [17]:



причем 85% радикалов образуется по второму пути, что естественно в силу большей стабильности вторичных радикалов.

Напротив, для несимметричного 5-членного МФДЛ возможен только один путь раскрытия с формированием вторичного радикала [18]:



Насколько нам известно, кинетическая константа раскрытия цикла была определена только для 2-метил-4-диметилдиоксолильного радикала



Она составила $7.6 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ при 75°C [19].

Поскольку получить прямые экспериментальные данные об энергии активации роста цепи кетенацеталей с раскрытием цикла и без него до сих пор не удается, предпринимались попытки оценить эти величины с помощью квантово-химических расчетов (табл. 4). Видно, что для 7-, 8- и 9-членных циклических мономеров эти величины сопоставимы. Напротив, для 5 и 6-членных энергия активации циклического роста соответственно в два и три раза ниже чем, с раскрытием цикла. Авторы связывали это с энергетически более предпочтительным взаимодействием *p*-орбитали планарного радикального

центра и *s**-разрыхляющей орбитали связи С—О в 5–6-членном цикле, чем в 7–9-членном.

Внутримолекулярный перенос атома водорода

Высокая активность первичного CH_2 -радикала, образующегося при раскрытии цикла незамещенных кетенацеталей, приводит к протеканию побочных реакций изомеризации активного центра в различные вторичные радикалы. Поясним механизм данного процесса на примере полимеризации МДО.

В принципе для этого радикала роста возможны несколько реакций Н-переноса 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- и 1,8-, так как все они, согласно квантово-химическим расчетам [20], имеют примерно одинаковую энергию активации. Запрет налагается только на реакции 1,2- и 1,3-переноса. Однако на практике с помощью анализа продуктов полимеризации методом спектроскопии ЯМР ^1H достоверно подтверждено лишь протекание реакции 1,7-переноса [10, 21]:

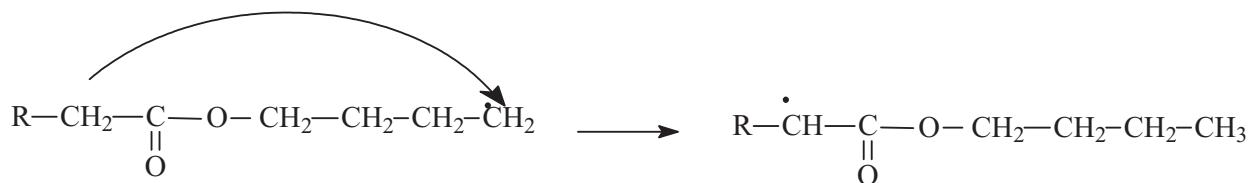
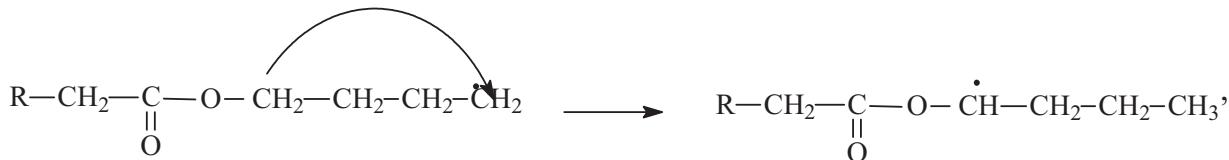


Таблица 4. Квантово-химические расчеты энергии активации роста цепи циклических кетенацеталей [23]

Число атомов в цикле	$E, \text{ кДж/моль}$	
	с раскрытием цикла	без раскрытия цикла
5	59	29
6	72	24
7	42	31
8	43	42
9	42	46

По одним данным степень разветвления полимера вследствие описанной реакции достаточно высока 20% (65°C) [21] и 29% (50°C) [22]. По другим она ниже – от 5% на средних конверсиях до 10% на глубоких (65°C) [9, 23]. По третьим – еще ниже: от 0.5 до 3% при 65°C [10]. Данная реакция приводит к образованию боковых сложноэфирных заместителей в цепи. Именно они препятствуют кристаллизации полимера и резко понижают его температуру стеклования.

Также возможна реакция 1,4-переноса [21]:

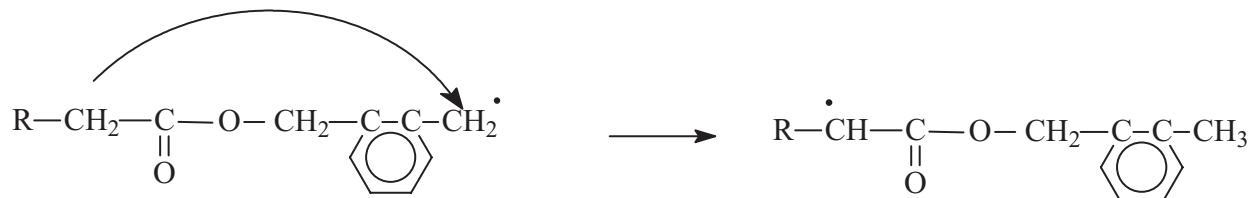


но ее реализация оспаривается [10].

Протекание других реакций Н-переноса в реакции роста МДО экспериментально подтвердить не удалось.

Для полимеризации замещенного 2-метилен-4-метил-1,3-диоксепана также характерно протекание реакции 1,7- и отсутствие реакции 1,4 Н-переноса [24].

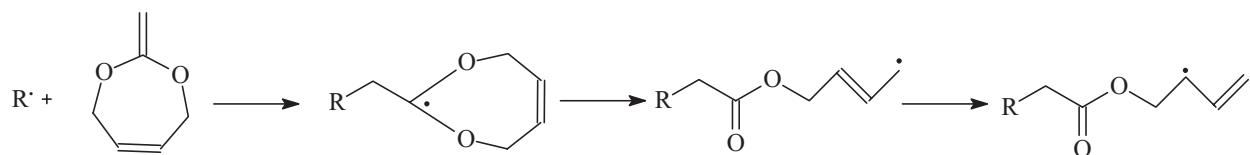
При наличии фенильного заместителя в диоксепановом цикле (БМДО) вероятность аналогичного 1,7-переноса атома водорода



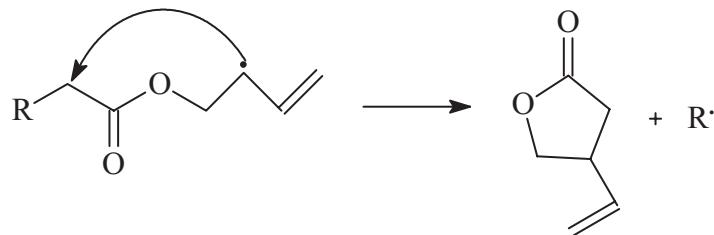
либо вообще отсутствует [25, 26], либо пренебрежимо мала [27, 28]. Также маловероятен 1,7-перенос атома водорода при полимеризации 4-метил-замещенного метилендиоксепана [17].

В работе [16] подробно исследовали долю звеньев с 1,7-переносом Н, образующихся при сополимеризации МДО с различными акрилатами. Она практически линейно возрастает от 2 до 15% с увеличением содержания МДО в мономерной смеси. Природа акрилового сомономера на эту величину влияет слабо.

Особый случай представляет радикальная полимеризация 2-метилен-1,3-диокс-5-пена [22]. При высоких температурах семичленный ацетальный цикл раскрывается полностью. Однако образующийся аллильный радикал неактивен и подвергается 1,3-переносу атома Н:



Продукт перегруппировки деструктирует с отщеплением последнего звена в виде низкомолекулярного 5-членного циклического 3-винил-1,4-бутиrolактона:



При пониженной температуре полимеризации (<50°C) происходит частичное раскрытие цикла с протеканием 1,7-Н-переноса, аналогично описанному выше для МДО.

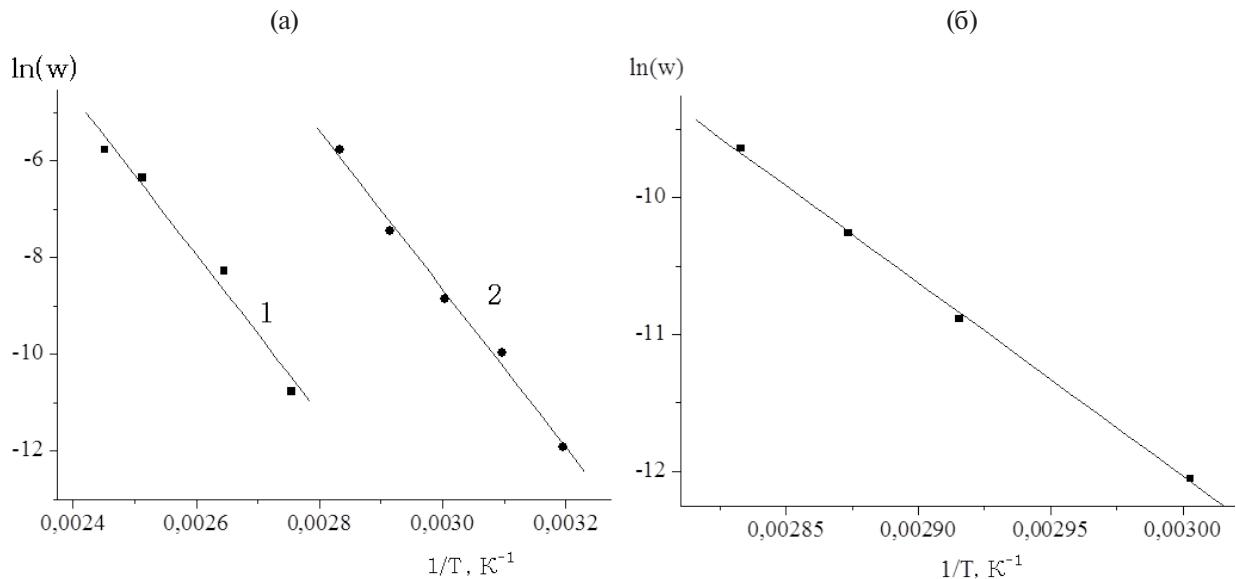


Рис. 3. Температурная зависимость скорости полимеризации МДО (а) и БМДО (б) в аррениусовых координатах. (а): $[\text{ДТБП}] = 0.2 \text{ моль/л}$, $T = 90-150^\circ\text{C}$ (1), $[\text{ДАК}] = 0.173 \text{ моль/л}$, $T = 40-80^\circ\text{C}$ (2); (б): $[\text{ДАК}] = 0.12 \text{ моль/л}$, $T = 60-80^\circ\text{C}$.

В 5- и 6-членных циклических мономерах вероятность роста с изомеризацией концевого CH_2 -радикала мала: она составляет соответственно 7.0 и 1.4% [23].

Напротив, доля звеньев, полученных в результате Н-переноса в 8-членных циклах, в тех же условиях достигает 23 и 15% при полимеризации 2-метилен-1,5-диоксоканы [23] и 2-метилен-1,3,6-триоксоканы [29] соответственно. В последнем случае она слабо зависит от концентрации мономера и температуры, но в несколько раз увеличивается по ходу реакции с ростом конверсии.

Интересные данные о степени разветвления были получены при фракционировании поли-2-метилен-1,3,5-триоксоканы по ММ: в высокомолекулярной фракции ($>50 \times 10^3$) она составляла 9–12%, тогда как в низкомолекулярной ($<4 \times 10^3$) повышалась до 15–21% [29].

Необходимо также отметить, что к получению разветвленных полимеров может приводить не только реакция внутримолекулярного, но и межмолекулярного переноса атома водорода (реакция передачи цепи на полимер). Разделить вклад обоих процессов с помощью анализа ЯМР-спектров продуктов довольно сложно [3].

Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации

Ранее мы определили порядок скорости полимеризации МДО по мономеру в двух сериях полимеризаций в бензоле с участием ДАК при 70°C и ДТБП при 125°C в интервале объемных

концентраций мономера 25–100% [7]. В обеих системах порядок скорости полимеризации оказался заметно выше единицы (1.4–1.7). Эти данные хорошо коррелируют со значением “внутреннего” порядка полимеризации по мономеру, т.е. рассчитанного по изменению скорости полимеризации в ходе исчерпания мономера, который составляет 1.7–2.4 и 1.4–1.7 при 70 и 125°C соответственно.

Очевидно, значение порядка скорости полимеризации по мономеру зависит от природы кетенацетала. Для 8-членного цикла 2-метилен-1,3,5-триоксаканы эта величина близка к 0.5, поскольку при уменьшении концентрации мономера от 8 до 2 моль/л скорость полимеризации падает всего в 2.1 раза. Отметим, что приведенные данные не согласуются с установленным в той же работе идеальным спрямлением кинетических кривых полимеризации в координатах уравнения первого порядка по мономеру при 65 и 85°C [29].

Энергия активации полимеризации

Сведений о температурной зависимости скорости полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла крайне мало, и они довольно противоречивы. Так, скорость полимеризации 2-метилен-1,3,6-триоксоканы при повышении температуры реакции от 65 до 85°C при низкой концентрации мономера (2 моль/л) возрастает в 11 раз, а при полимеризации в массе – в 7 раз [29].

По нашим данным, энергия активации полимеризации МДО равна $135 \pm 6 \text{ кДж/моль}$

при инициировании с помощью ДАК и 136 ± 15 кДж/моль при инициировании с помощью ДТБП (рис. 3а). Для полимеризации БМДО эта величина несколько ниже 117 ± 3 кДж/моль (рис. 3б). Найденные значения оказываются заметно выше, чем в случае радикальной полимеризации виниловых мономеров (80–100 кДж/моль) [11].

Влияние растворителя на кинетику полимеризации

Эти сведения пока крайне ограничены. Поскольку раскрытие цикла происходит по внутримолекулярному механизму, D. Colombani [19] высказал предположение, что добавление растворителя может облегчить этот процесс. Действительно, степень раскрытия 5-членного цикла при полимеризации МФДЛ и 4-декил-2-метилен-1,3-диоксолана под действием ДТБП при 110°C составляет соответственно 73 и 90% в массе, но в 50%-ном растворе бензола происходит полное раскрытие цикла [30].

Описана полимеризация МДО в 50 и 75%-ном растворах в хлорбензоле и пиридине [31]. Скорость полимеризации и M_n полимера в хлорбензоле были несколько выше, причем этот эффект был более заметным при увеличении разбавления.

Очевидно, что растворитель оказывает разное действие на полимеризацию различных кетенацеталей. Так, согласно работе [15], при добавлении ТГФ и диоксана в полимеризат, содержащий 2-метилен-5-фенил-1,3-диоксан, полимеризация вообще прекращается.

Реакции ограничения цепи

Вопросы ограничения цепи в радикальной полимеризации циклических кетенацеталей в литературе, насколько нам известно, практически не обсуждаются. Высказывались предположения, что в эти реакции вносит существенный вклад обрыв цепей на первичных радикалах [7]. Данное предположение вполне логично, так как в силу низкой эффективности инициирования часть первичных радикалов уйдет на обрыв радикалов роста.

Кроме того, методом линеаризации числового распределения макромолекул по ММ ($P(M)$) [32] было показано, что при полимеризации МДО большую (но не главную) роль играет передача цепи на мономер [33].

По нашим данным, именно передача цепи на мономер является основной реакцией ограничения цепи, по крайней мере при полимеризации МДО. Мы также воспользовались методом линеаризации ($P(M)$). Известно, что если в реакции ограничения цепи преобладает передача цепи на

мономер, то высокомолекулярная ветвь $\ln P$ хорошо линеаризуется в координатах уравнения $\ln(P) = f(M)$ [34]. В этом случае константа передачи цепи на мономер C_M находится из тангенса угла наклона прямой $\ln(P) = f(M)$ из простого соотношения

$$\frac{d \ln(P)}{d M} = -C_M / m, \quad (1)$$

где m – молекулярная масса звена.

Чтобы получить кривую распределения макромолекул по длине цепи $P(M)$ используют простое преобразование приборных кривых ГПХ полимера в координатах сигнал/время удерживания $G(RT)$ [35]:

$$\ln P(M) = \text{const} + \ln(G(RT)/M^2).$$

Высокомолекулярные участки кривых $\ln(P)$ для образцов полимера, полученных при разных концентрациях инициатора ДАК при 70°C приведены на рис. 4а. Видно, что во всех случаях в высокомолекулярных областях кривых $\ln P$ существуют линейные участки, протяженность которых возрастает с увеличением концентрации инициатора. Рассчитанная величина C_M составила 1.60×10^{-2} , 1.25×10^{-2} и 1.25×10^{-2} при концентрации инициатора 0.17, 0.01 и 0.001 моль/л соответственно, или в среднем $C_M = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$. Аналогичные результаты были получены и для полимеров, полученных с участием ДТБП при 125°C (рис. 4б). Значения C_M равны 0.99×10^{-2} , 1.3×10^{-2} и 1.4×10^{-2} при концентрации [ДТБП] = 0.18, 0.05 и 0.015 моль/л соответственно.

Оказалось, что эти величины совпадают с найденными в предположении, что среднечисленная степень полимеризации полимера P_n определяется только передачей цепи на мономер (табл. 5):

$$P_n = \frac{k_p[M][R]}{k_M[M][R]} = \frac{1}{C_M}. \quad (2)$$

Из приведенных данных можно сделать однозначный вывод о том, что передача цепи на мономер – это преобладающая реакция ограничения цепи в радикальной полимеризации МДО.

Метод линеаризации $\ln P(M)$ позволил найти также значение константы передачи цепи радикалом стирола на МДО. Известно [33], что при радикальной сополимеризации стирола с МДО в условиях избытка стирола МДО практически не вступает в сополимеризацию и служит только растворителем для стирола. По нашим данным, при мольной доле МДО 0.25 в мономерной смеси продукт сополимеризации представляет собой практически чистый ПС. Оказалось, что в этой

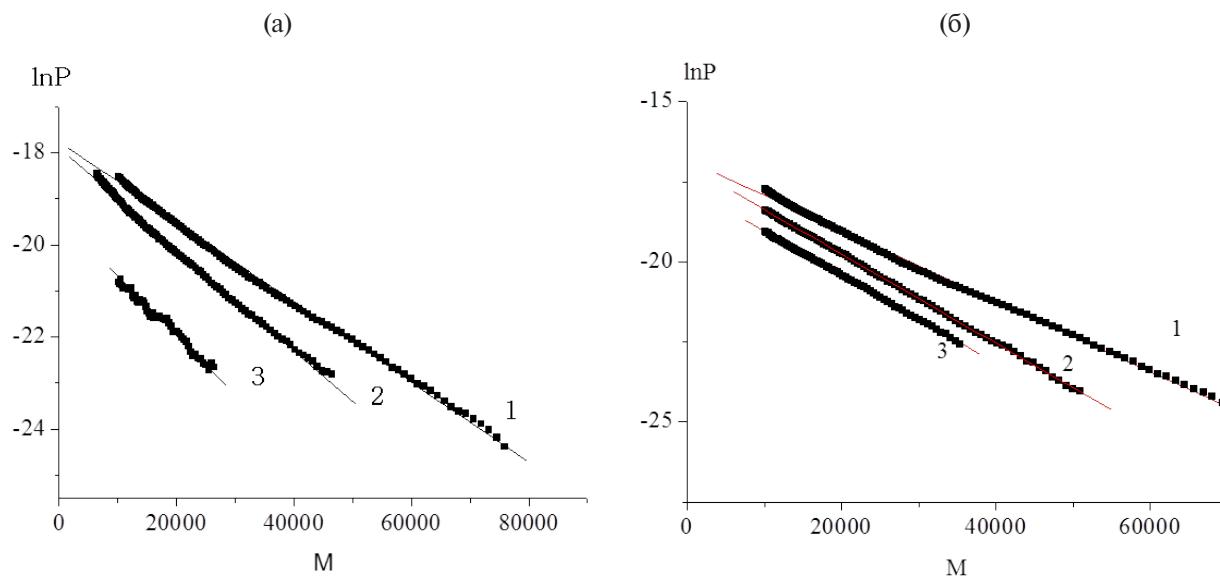


Рис. 4. Линеаризация числового распределения макромолекул поли-МДО по ММ в координатах уравнения (1). (а): [ДАК] = 0.17 (1), 0.01 (2) и 0.001 моль/л (3), $T = 70^\circ\text{C}$; (б): условия получения полимера указаны в табл. 5.

Таблица 5. Значения C_M , определенные по формуле $P_n = 1/C_M$

Образец*	[ДТБП], моль/л	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	P_n	$C_M \times 10^2$
3	0.015	8.2	7.7	67	1.4
2	0.05	10	10.5	92	1.1
1	0.18	17	9.2	81	1.2

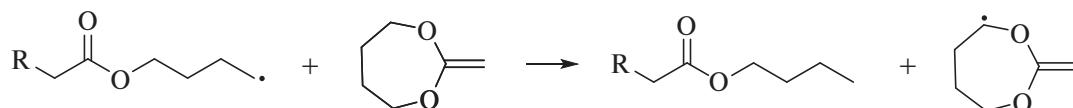
* Номера образцов соответствуют номерам кривых на рис. 6.

системе высокомолекулярная ветвь $\ln P$ также хорошо спрямляется в координатах уравнения (1) (рис. 5). Рассчитанное по формуле

$$\frac{d \ln(P)}{dM} = -C_M \frac{[\text{стирол}]}{[\text{МДО}]} / m \quad (3)$$

значение константы передачи цепи радикалом роста стирола на МДО также оказалось достаточно высоким: $C_M = 1.5 \times 10^{-2}$.

Нам не удалось найти в литературе схемы этой реакции. Логично предположить, что она осуществляется путем отрыва атома водорода от ближайшей к кислороду метиленовой группе:



Сопоставляя значения C_M для МДО с литературными для виниловых мономеров (например, $C_M = 5 \times 10^{-5}$ для стирола и 1×10^{-5} для MMA [11]), можно сделать вывод о том, что передача цепи на МДО идет с вероятностью на три порядка большей, чем на виниловые мономеры. Известно, что в подобного рода процессах ММ и ММР полимера не зависит от концентрации инициатора и мономера, поскольку и скорость роста цепи, и скорость ограничения цепи – обе прямо пропорциональны концентрации мономера. Степень полимеризации полимера определяется только величиной C_M . Такая картина реализуется, например, при полимеризации аллильных мономеров

по механизму деградационной передачи цепи [36], где величина $C_M \approx 10^{-1}$.

Молекулярно-массовые характеристики поликетенацеталей

Сведения о ММ полимеров, полученных радикальной полимеризацией с раскрытием цикла кетенацеталей, немногочисленны и в основном были получены для полимеризации МДО. Тем не менее, анализируя их, можно обнаружить некоторые необычные особенности, не свойственные полимеризации виниловых соединений.

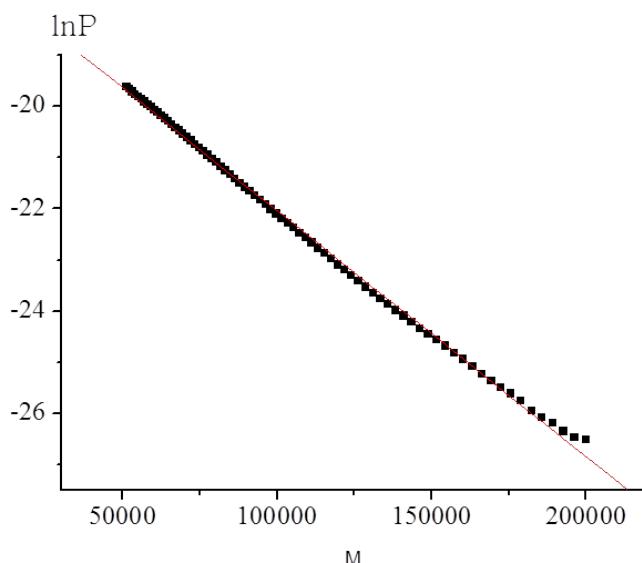


Рис. 5. Линеаризация численного распределения макромолекул ПС по ММ в координатах уравнения (3) при полимеризации стирола в присутствии 25 мол. % МДО. [ДАК] = 0.17 моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$.

Во-первых, средние ММ довольно низки, порядок величины для поли(МДО) составляет 10^3 – 10^4 , для 5- и 6-членных поликетенацеталей M_n не превышает $(3\text{--}5) \times 10^3$ [37]. Во-вторых, они слабо зависят от условий синтеза (температуры, концентрации и природы инициатора). Подтвердить высказанные положения можно на примере радикальной полимеризации МДО (табл. 6). Видно, что с ростом концентрации инициатора ДАК от 0.04 до 0.4 мол. % значения M_n продукта полимеризации произвольным образом попадают в интервал $(7\text{--}13) \times 10^3$.

Первую из названных особенностей можно объяснить тем, что константа передачи цепи крайне высока, а вторую – тем, что в случае преобладающей реакции ограничения цепи путем передачи цепи на мономер ММ не зависит ни от природы, ни от концентрации инициатора и определяется только величиной C_M . С повышением температуры ММ полимера также меняется слабо [37]. Действительно, как показали наши исследования (рис. 6), кривые ММР полимера, полученного в интервале концентрации ДТБП от

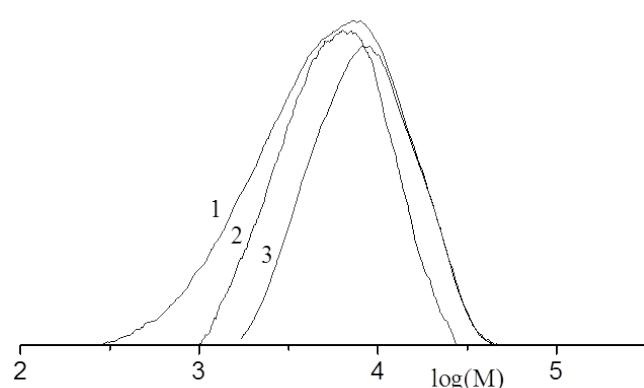


Рис. 6. Кривые ММР поли(МДО). Условия получения полимеров указаны в табл. 5. Пояснения в тексте.

0.015 до 0.18 моль/л, равно как и M_p , практически совпадают.

В-третьих, ММ полимера растет с конверсией, причем с заметным ускорением к концу процесса. При одной и той же концентрации фотоинициатора (0.25 мас. %) четко прослеживается увеличение ММ в ходе полимеризации от 20×10^3 до 90×10^3 (табл. 6). Похожая зависимость наблюдается и при полимеризации МДО с участием ДАК при 65°C [31]. Десятикратный рост ММ обнаружили также при полимеризации 2-метилен-1,3,6-триоксокана под действием ДАК при 65°C , причем наиболее выраженное повышение ММ отмечали в интервале конверсии 60–90% [29]. Причина такого явления пока непонятна. Авторы отмечают, что это не следствие “живой” полимеризации, поскольку не наблюдается узкого ММР. От себя добавим, что это и не следствие гель-эффекта, который в данных условиях не реализуется (см. ниже). Логично предположить, что в этом “виновата” реакция передачи цепи на полимер (которую иначе называют реакцией интермолекулярного переноса атома водорода), механизм которой предложен в работе [3]:



Автоморожение полимеризации

Хорошо известно, что радикальная полимеризация виниловых мономеров характеризуется

автоускорением (гель-эффектом) на средних и глубоких (а иногда даже на начальных) степенях превращения мономера [38]. Недавно было показано и обосновано, что при радикальной

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики поли(МДО), полученного в разных условиях

Инициатор I	[I], мол.%	T, °C	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Литература
Irgacure 184	0,25*	Комн. (УФ)	32 89	22.9 88.5	1.3 1.9	[9]
Диэтилазобисизо- бутират	3.0	50 70	55 69	8.4 8.8	4 6	[37]
ДАК	0.042	65		7.7	1.8	[10]
	0.044			6.7	2.0	
	0.08			7.5	1.6	
	0.13			13.2	1.9	
	0.26			13.2	2.2	
	0.36			7.8	2.7	
ДТБП	1.2	85	97	5.0		[2]
	2.0	50	70	42.0	1.7	[70]
	20	60	18	11.0	2.7	[6]
ДТБП	3.0	120 150	69 97	8.7 9.4	4 20	[37]
	0.5–3.0	120	90	30–35	10–13	[31]
	0.015** 0.05** 0.18**	125	8.2 10 17.5	7.7 10.5 9.2	1.9 1.5 1.9	Наши данные

* Концентрация инициатора указана в мас.% и ** в моль/л.

полимеризации кетенацеталей происходит не автоускорение, а автоторможение полимеризации [7]. Независимо от природы и концентрации инициатора, температуры и концентрации мономера кривая приведенной (отнесенной к текущей концентрации мономера) скорости полимеризации МДО имеет ниспадающий вид.

У этого феномена несколько причин. Во-первых, низкая ММ поликетенацеталей не может обеспечить формирование физической сетки зацепления макромолекул, необходимой для реализации автоускорения полимеризации. Во-вторых, высока вероятность обрыва цепей на первичных радикалах. В-третьих, повышенный порядок скорости полимеризации по мономеру вызывает падение скорости полимеризации по мере его расходования.

Отсутствие гель-эффекта при полимеризации МДО под действием ДАК при 65°C подтверждается и литературными данными [10], правда измерения ограничивались конверсией 20–50%. Это явление типично и для радикальной полимеризации с раскрытием цикла других циклических, поскольку зависимость выхода полимера от времени при полимеризации БМДО и 4,7-диметил-5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана носит явно затухающий вид [31].

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Большинство работ в области радикальной полимеризации кетенацеталей с обратимой деактивацией цепи, сопровождающейся раскрытием цикла, направлено на разработку методов контролируемого синтеза легко разлагаемых сополимеров различной природы. Эта сторона вопроса (синтез и деструкция сополимеров) подробно описана в обзорных статьях последних лет [3, 4, 31, 39]; в настоящем разделе мы сосредоточим основное внимание на специфических особенностях реализации этого механизма при радикальной полимеризации с раскрытием цикла.

Обратимое ингибирование

Первые сведения о “живой” радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла были получены Y. Wei и сотрудниками в 1996–98 гг. [41–43] на примере полимеризации МДО и других мономеров под действием нитроксила ТЕМПО. Псевдоживой механизм процесса был подтвержден увеличением ММ полимера с конверсией. Авторы предложили механизм “живого” роста с обратимым обрывом, в котором на конце растущей цепи формируется лабильная группа $\sim\text{CH}_2-\text{TEMPO}$:

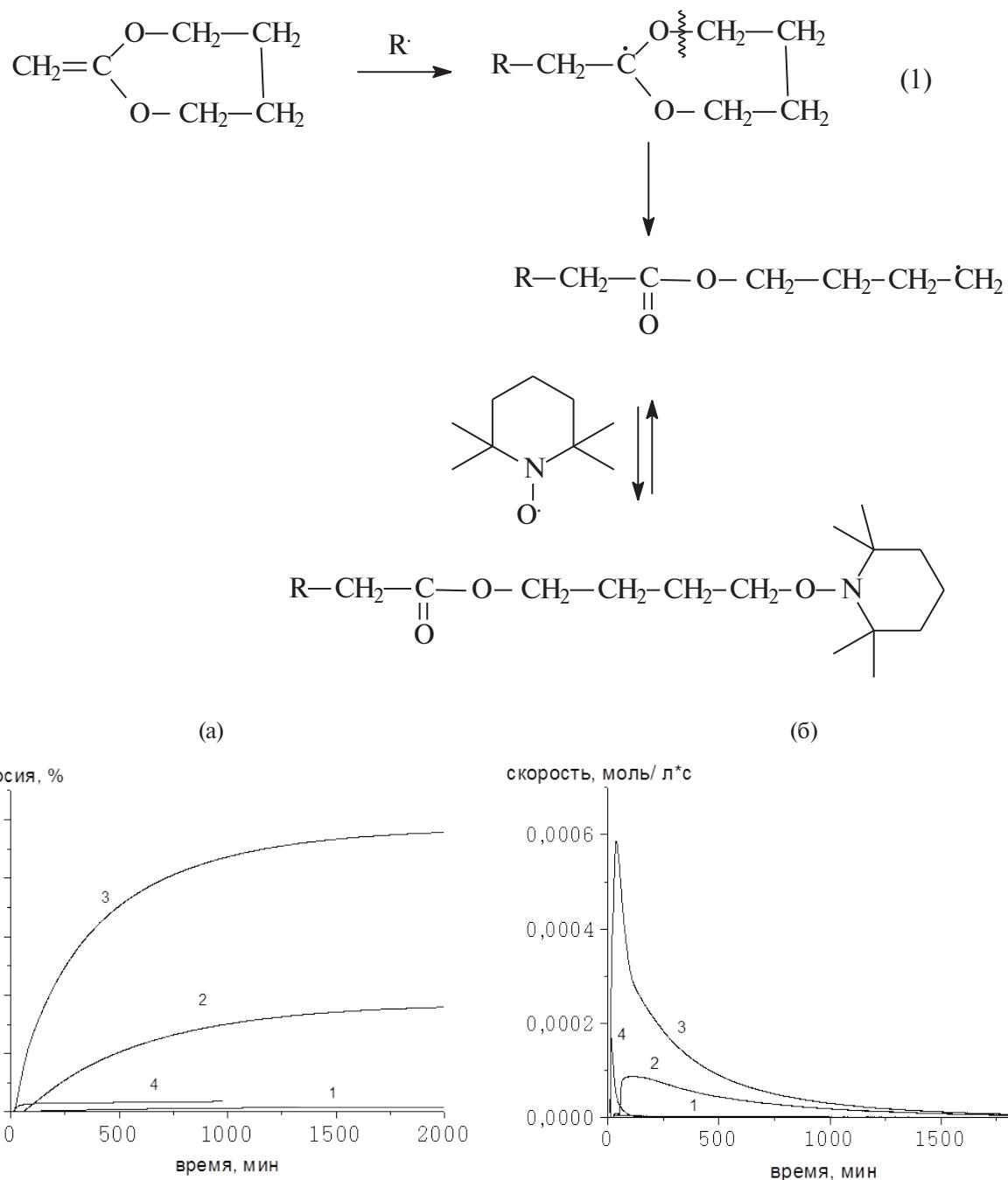


Рис. 7. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации МДО с участием ДАК. $[\text{ДАК}] = 0.03$ (1, 2), 0.0045 (3) и 0.9 моль/л (4); $[\text{ТЕМПО}] : [\text{ДАК}] = 1.0$ (1), 0.1 (2), 0 (3) и 1.6 (4); $T = 70$ (1-3) и 120°C (4).

Этот механизм, предложенный в работах Y. Wei [41], противоречит всем известным законам псевдоживой радикальной полимеризации с участием нитроксилов. Связь CH_2 –ТЕМПО настолько прочна, что при 125°C вряд ли способна к диссоциации. В противном случае была бы возможна псевдоживая радикальная полимеризация этилена. На сомнительность результатов Y. Wei указывали и французские ученые [31, 43]. Основным

аргументом за недостоверность этих результатов служит тот факт, что до сих пор их не удалось никому воспроизвести. На наш взгляд, наблюдаемое повышение молекулярной массы полимера в ходе реакции может быть следствием двух причин. Во-первых, как уже говорилось выше, ММ полимера растет и в обычной радикальной полимеризации. Вероятно, это связано с увеличением разветвлений цепи в ходе процесса. Во-вторых,

анализ ММ полимера проводили после его осаждения в 160-кратный (!) избыток гексана. Такое выделение чревато большими потерями низкомолекулярной фракции полимера.

Чтобы подтвердить нашу правоту, мы методом изотермической калориметрии исследовали кинетику полимеризации и проанализировали непосредственно полимеризат, полученный при полимеризации МДО в присутствии и отсутствие ТЕМПО при 70 и 125°C, методом ГПХ.

При низкой температуре полимеризация протекает по законам обычной ингибираванной радикальной полимеризации (рис. 7, кривая 3). В отсутствие ТЕМПО при 70°C с высокой скоростью достигаются предельные конверсии МДО и образуется полимер с $M_n = 13 \times 10^3$ и унимодальным ММР с $D = M_w/M_n = 2.4$ (рис. 8, кривая 1). При добавлении в полимеризат ТЕМПО в количестве 0.1 : 1.0 по отношению к инициатору наблюдается небольшой индукционный период, по окончании которого полимеризация идет с заметно меньшей скоростью (кривая 2). При этом ММР полимера становится бимодальным (рис. 8, кривая 2). По данным ЭПР, низкомолекулярная мода отвечает полимеру, полученному в начале реакции на фоне ТЕМПО, а высокомолекулярная — после его расхода. При увеличении концентрации ТЕМПО на порядок происходит полное ингибиование полимеризации МДО (кривая 1).

При высокой температуре (125°C) и высокой концентрации инициатора в отсутствие ТЕМПО полимеризация МДО достигает конверсии практически 100% за короткое время (основная часть процесса протекает “за кадром” калориметра). Неожиданно оказалось, что полимеризация идет и в присутствии ТЕМПО, причем при мольном соотношении ТЕМПО : инициатор 0.8 ее скорость

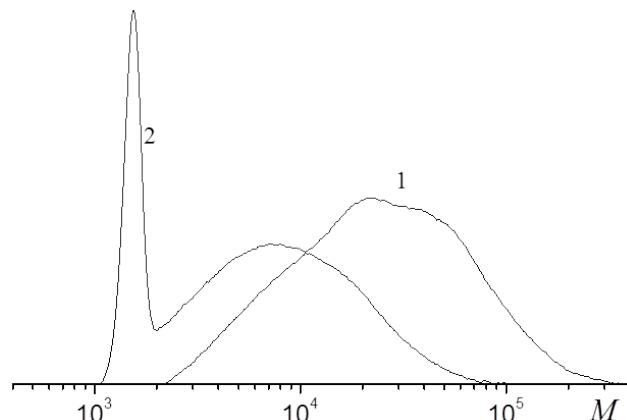


Рис. 8. Кривые ММР поли(МДО), полученного в отсутствие (1) и в присутствии ТЕМПО (2). $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.045 (1) и 0.03 моль/л (2), [ТЕМПО] = 0 (1) и 0.003 моль/л (2).

достаточно высока (рис. 9, кривая 2). В этом случае образуется олигомер ($M_n = 960$) с очень широким ММР ($M_w/M_n = 22$) (рис. 10, кривая 1). По мере увеличения соотношения ТЕМПО : инициатор скорость полимеризации падает (рис. 9, кривая 3). При этом образуется теломер из 1–3 звеньев (рис. 10, кривая 2). Такая же кинетическая картина повторяется и при полимеризации в условиях меньших абсолютных концентраций инициатора и ТЕМПО (рис. 9, кривые 4 и 5). Интересно, что при двукратном недостатке ТЕМПО (рис. 10, кривая 3) ММР полимера бимодальное.

Из этих данных однозначно следует, что никаких признаков “живой” полимеризации МДО с участием ТЕМПО не наблюдается.

Естественно возникает вопрос: как вообще возможна полимеризация в присутствии ТЕМПО

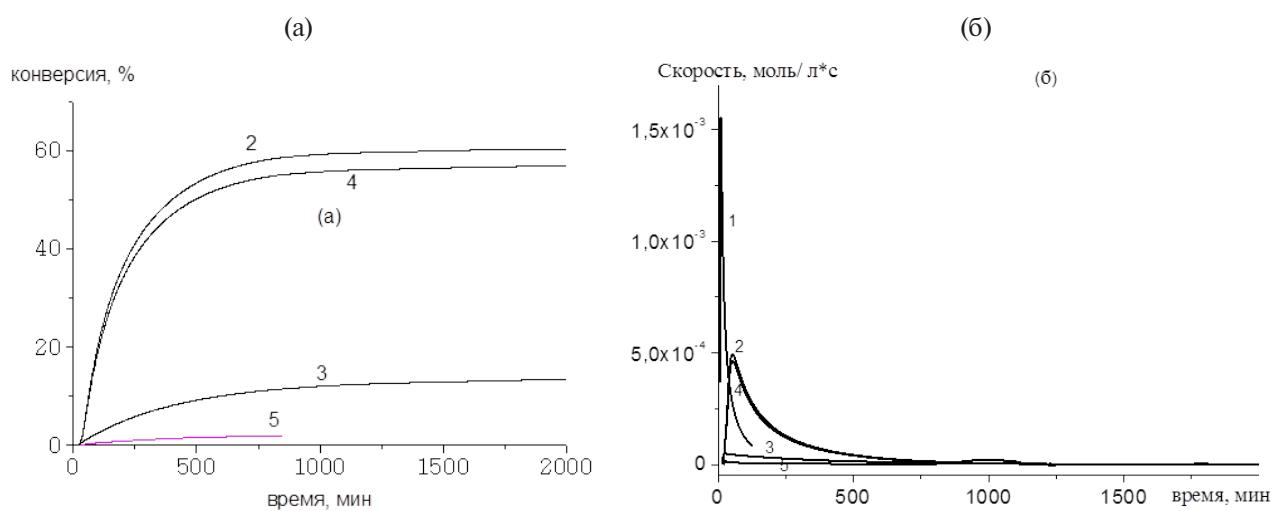


Рис. 9. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации МДО с участием ДТБП при 125°C. [ДТБП] = 0.9 (1–3), 0.03 (4), 0.043 моль/л (5); [ТЕМПО] : [ДТБП] = 0 (1), 0.8 (2), 1.6 (3), 0.1 (4) и 1.0 (5).

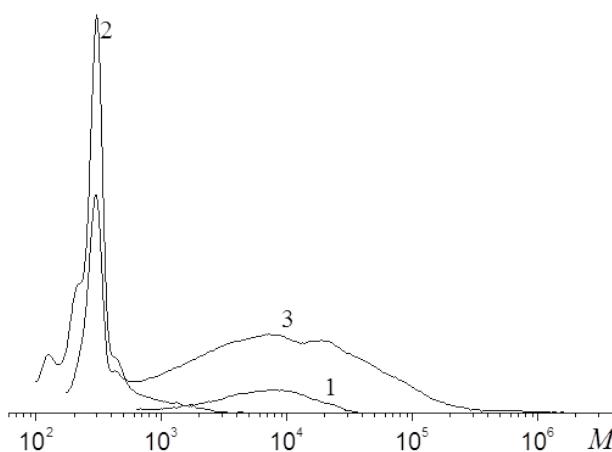
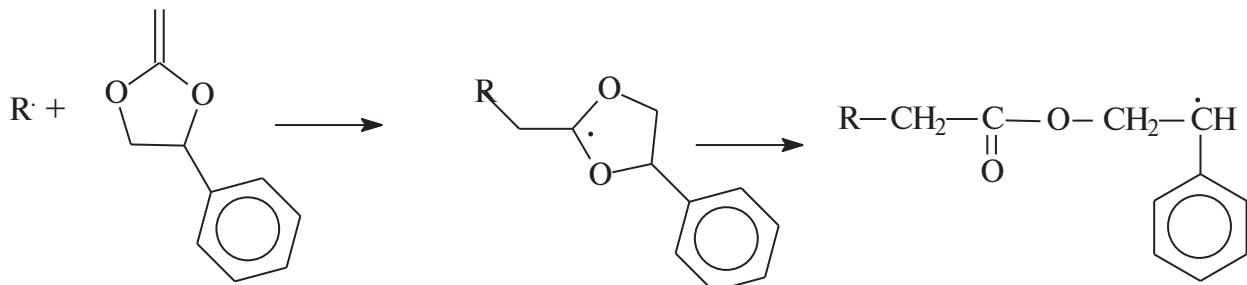
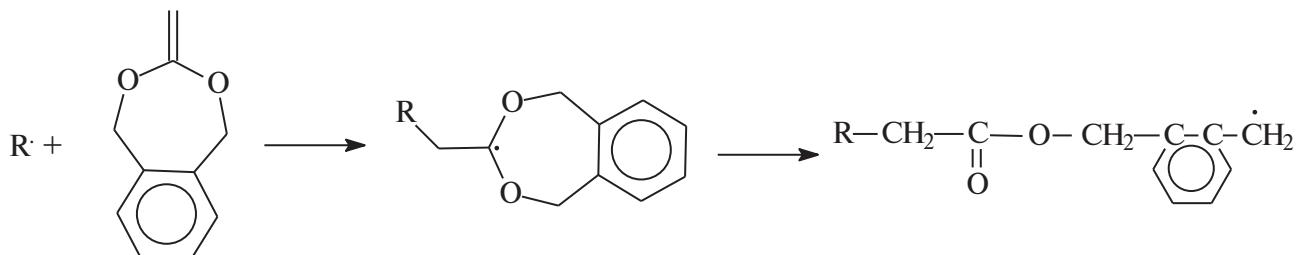


Рис. 10. Кривые ММР поли(МДО), полученного в присутствии ДТБП и ТЕМПО, 125°C, [ДТБП] = 0.9 (1, 2) и 0.006 моль/л (3); [ТЕМПО] = 0.72 (1), 1.4 (2) и 0.003 моль/л (3).



а во втором образуется бензильный радикал:



Наиболее подробно были изучены особенности полимеризации МФДЛ и БМДО с участием нитроксила SG1 в серии работ французских ученых [31, 39, 43–48].

Оказалось, что начальные скорости полимеризации обоих мономеров, инициированной аллоксиамином MONAMS, примерно одинаковы как при 120°C, так и при 140°C, однако выход полимера составляет около 60–70% независимо от температуры.

При полимеризации БМДО под действием четырех аллоксиаминовых инициаторов на основе нитроксила SG1 (BlocBuilder MA, MONAMS, бензил-SG1 и стирил-SG1) выход полимера и его молекулярно-массовые характеристики во всех системах примерно одинаковы. Это свидетельствует о том, что и при полимеризации с раскрытием

в концентрации, близкой к 1 моль/л? (Данный факт был впервые отмечен еще в работе [40], правда, без комментариев). По нашему мнению, это связано с высокой активностью радикалов роста МДО. Прежде, чем произойдет обрыв радикала на нитроксиле, он успеет присоединить несколько звеньев, и в случае высокой концентрации инициатора (1 моль/л) конверсия мономера может составить 50–60%.

Можно было ожидать, что направить полимеризацию кетенацетала по псевдоживому радикальному механизму удастся, если концевая нитроксильная группа в полимере будет стабилизирована фенильным заместителем. В данном случае она будет аналогична концевой группе в “живых” аддуктах ПС–нитроксила. Этим требованиям удовлетворяют мономеры МФДЛ и БМДО. В первом случае раскрытие цикла приведет к формированию полного аналога стирольного радикала роста:

цикла кетенацеталей закономерности полимеризации, как и при полимеризации виниловых мономеров, определяются не природой инициирующего радикала, а природой нитроксила.

Сравнительный анализ ММ и ММР полимеров, полученных полимеризацией БМДО и МФДЛ, инициированной перечисленными аллоксиаминами при 120 и 140°C показал, что несмотря на то, что скорость полимеризации в первом случае выше, чем во втором, все значения M_n и D совпадают с точностью до ошибки измерения. Наблюдается повышение M_n с конверсией от 1.5×10^3 до 5×10^3 , причем темп ее роста для обоих кетенацеталей оказывается вдвое ниже расчетанного по закону “живых” цепей. ММР полимеров постоянно уширяется по ходу процесса за счет “мертвой” низкомолекулярной фракции.

Вследствие этого дисперсность меняется от 1.1 в начале полимеризации до 3 в конце.

Таким образом, полимеризация обоих мономеров с участием SG1 протекает в “живом”, но затухающем режиме с накоплением мертвых цепей. Оценка с помощью компьютерного моделирования показала, что доля “живых” цепей по ходу полимеризации к конверсии 50% падает до нуля при полимеризации МФДЛ и до 20–30% при полимеризации БМДО. По мнению авторов, затухание “живого” механизма вызвано двумя причинами: термо-деструкцией нитроксила SG1 и образованием мертвых цепей при захвате нитроксила нераскрытым радикалом роста.

Эти оценки подтверждаются экспериментальными результатами блок-сополимеризации БМДО со стиролом [43]. Если на первой стадии проводить полимеризацию стирола под действием BlocBuilder, а на второй – добавить БМДО, то получается практически чистый блок-сополимер. Но если поменять порядок полимеризации мономеров, то продукт содержит большую долю непрореагированного поли(БМДО).

Менее выраженный затухающий характер наблюдается в бинарной и тройной сополимеризации МФДЛ с акрилонитрилом, MMA, стиролом, олигоэтиленгликольметакрилатом, инициированной алкооксамиинами на основе SG1 [44–46, 48]. Наблюдается линейный рост ММ с увеличением конверсии и дисперсность D составляет 1.3–2.0, что позволяет с высокой степенью достоверности говорить о контролируемом синтезе сополимеров. “Живой” характер сополимеризации подтверждается тем, что выделенные сополимеры инициируют полимеризацию стирола с образованием блок-сополимеров [46]. Важно, что во всех перечисленных полимеризационных процессах с участием БМДО и МФДЛ степень раскрытия их циклов близка к 100%, что значимо с точки зрения синтеза легкоразлагаемых сополимеров.

Полимеризация с переносом атома

Механизм полимеризации с переносом атома в случае циклических кетенацеталей во многом зависит от природы мономера. В отличие от полимеризации с участием нитроксилов, в полимеризации с переносом атома степень раскрытия цикла МФДЛ оказывается существенно ниже (30–60%) [13]. Второе существенное отличие состоит в том, что компонент каталитической системы CuBr выполняет функцию не только катализатора радикальной полимеризации с переносом атома, но и инициирует катионную полимеризацию МФДЛ с раскрытием цикла. В результате в системе 2-этил-2-бромизобутират–CuBr–2,2'-бипиридин при 85–140°C образуется полимер

с бимодальным ММР, высокомолекулярная мода которого, по мнению авторов, относится к продукту катионного процесса. Чтобы избежать катионной полимеризации, в полимеризат добавляют ингибитор – пиридин. При трехкратном (по отношению к CuBr) избытке пиридина содержание высокомолекулярной фракции понижается до долей процента, M_n полимера линейно растет до конверсии 70%, а дисперсность D близка к 1.2. Однако доля нераскрытых циклов в полимере при этом не меняется.

Сополимеризация с переносом атома для МФДЛ с бутилакрилатом и полиэтиленгликольметакрилатом в варианте ICAR также протекает с плохим контролем молекулярно-массовых характеристик [49]. Линейное увеличение M_n наблюдается только до конверсии 20%, а степень раскрытия цикла МФДЛ составляет всего 35–55%.

БМДО в отличие от МФДЛ полимеризуется с полным раскрытием цикла, с формированием полимера с узким ММР и контролируемой ММ [25]. Скорость полимеризации подчиняется закону первого порядка по мономеру. Интересно, что скорость полимеризации БМДО под действием системы 2-этил-2-бромизобутират–CuBr–2,2'-бипиридин при 120°C оказалась вдвое–втрое выше, чем в обычной радикальной полимеризации, инициированной ДТБП. M_n полимера линейно растет с конверсией, однако по абсолютной величине не превышает 8×10^3 . Экспериментальные значения M_n совпадают с рассчитанными по закону “живых” цепей. Величина D уменьшается от начала к концу процесса от 1.4 до 1.2. “Живой” характер полимеризации БМДО реализуется в интервале температур от 80 до 140°C.

Тщательный 1D и 2D анализ ЯМР структуры поли(БМДО), полученного под действием системы бензилбромид–CuBr–1,1,4,7,7-пентаметилдиэтилентриамин, показал что при формировании цепи возможно протекание 1,7-переноса атома водорода с вероятностью 1/28 [28].

При последовательной полимеризации MMA, метилакрилата или стирола на первой стадии и БМДО – на второй образуются блок-сополимеры [26]. При этом степень раскрытия 7-членного цикла равна 100%. Ширина ММР блок-сополимеров определяется шириной ММР первого блока.

В настоящее время полимеризация с переносом атома с участием БМДО широко применяется для контролируемого синтеза самых разных легко- и биоразлагаемых сополимеров [4, 27, 28, 50–55]. При этом степень раскрытия цикла в БМДО близка к 100% [27, 28, 56].

Сообщается о контролируемой сополимеризации с переносом атома 4,7-диметил-2-метилен-1,3-доксепана со стиролом, акрилонитрилом и метилакрилатом, где степень раскрытия диоксепанового цикла составляет 70–80% [56].

Полимеризация с обратимой передачей цепи

Первые попытки заполимеризовать циклические кетенацетали по ОПЦ-механизму были предприняты китайскими учеными в 2002 г. на примере БМДО и ОПЦ-агента – дикумилпероксид-1-(этоксикарбонил)проп-1-илдитиобензоата [57]. Оказалось, что при 90°C полимеризация под действием дитиобензоатного агента вообще не идет. При 120°C и мольном соотношении ОПЦ-агент : инициатор > 10 выход полимера достигает 60–65%, M_n линейно растет с конверсией, однако \mathcal{D} = 2.5–4.0 при полимеризации в масле, и только при полимеризации в ТГФ понижается до 1.3. Во всех опытах степень раскрытия БМДО была равна 100%.

Повышенная температура (120°C) требуется и для получения блок-сополимеров ПС–блок–поли(МДО) с участием тритиокарбонатных ОПЦ-агентов [58]. Однако и в этом случае контроль ММ оказывается невысоким.

Интересно, что в отличие от обычной радикальной полимеризации БМДО в ОПЦ-процессе не требуется высоких концентраций инициатора. Полимеризация с выходом до 60% протекает при концентрации инициатора дикумилпероксида всего 0.16 мол. %. Причина этого пока непонятна.

Как уже отмечалось выше, кетенацетали являются крайне неактивными мономерами, поэтому для осуществления их ОПЦ-полимеризации предпочтительно использовать MADIX-агенты (ксантаты), поскольку именно они хорошо зарекомендовали себя в полимеризации таких неактивных мономеров, как винилацетат и *N*-винилпирролидон. Действительно, применение MADIX-агентов позволило осуществить контролируемую радикальную полимеризацию незамещенного МДО [59]. Было выбрано четыре MADIX-агента О-гексил-*S*-метил-2-пропионилксантат (I), О-*n*-метоксифенил-*S*-метилацетилксантат (II), О-этил-*S*-метил-2-пропионилксантат (III) и О-изопоропил-*S*-метил-2-пропионилксантат (IV). Выход полимера при полимеризации МДО, инициированной ДАК при 60°C в присутствии агентов I, III и IV, был близок и составлял 17–22%, в то время как для агента II он не превышал 2%. В последнем случае происходила фрагментация стабилизирующей группы II, приводящая к образованию карбонодитиоатных групп, что было подтверждено методом ЯМР. Во всех системах экспериментальная M_n оказывалась в несколько

раз выше теоретической, рассчитанной по закону “живых” цепей, а \mathcal{D} = 1.4–1.9. Однако именно MADIX-агент II оказался оптимальным для осуществления контролируемой сополимеризации МДО с винилацетатом. Выход сополимера достигал 30–50%, а экспериментальная ММ соответствовала теоретической.

ОПЦ-сополимеризация [60–62], преимущественно в MADIX-варианте [63–66] с участием циклических кетенацеталей активно используется для контролируемого синтеза легко разлагаемых сополимеров. Описана сополимеризация кетенацеталей с винилацетатом, акриламидом, *N*-изопропилакриламидом, винилбромбутаноатом и другими виниловыми мономерами. Во всех системах наблюдается снижение контроля ММ с увеличением доли кетенацетала в полимеризате. M_n сополимеров как правило не превышает несколько тысяч, а дисперсность сополимера всегда выше, чем у гомополимера второго мономера в тех же условиях. Чем выше ММ сополимера, тем шире ММР. Так, при $M_n < 3.5 \times 10^3$ сополимер МДО с винилацетатом имеет \mathcal{D} = 1.2–1.3, а при повышении M_n до 11×10^3 величина \mathcal{D} возрастает до 1.7 [67]. Как и в случае полимеризации с переносом атома, кетенацетали в ОПЦ-сополимеризации теряют свою способность к раскрытию цикла. Так, МДО, для которого характерно 100%-ное раскрытие, в ОПЦ-сополимеризации с акриламидом раскрывается всего на 50–60% [67]. Менее выраженное сокращение степени раскрытия цикла (до 87–90%) наблюдается при ОПЦ-сополимеризации БМДО с акриламидом.

Интересные результаты были получены при попытке осуществить контролируемую чередующуюся полимеризацию с участием ОПЦ-агента [68]. Из общих соображений, кетенацетали, будучи сильными электронодонорными мономерами, должны легко вступать в чередующуюся сополимеризацию с электроноакцепторными мономерами. На практике оказалось, что это не совсем так. При сополимеризации МФДЛ с малеиновым ангидридом под действием тритиокарбоната 4-циан4-[(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил]пентанола получается исключительно гомополимер МФДЛ. Но при сополимеризации в тех же условиях с *N*-этилмалеимидом образуется чередующийся сополимер с контролируемой ММ и узким ММР.

В работе [55] провели сравнение результатов контроля ММ в сополимеризации с переносом атома и с ОПЦ одной и той же мономерной пары – БМДО и изопоропилакриламида. Интервал достигнутых ММ ($(10–50) \times 10^3$) был примерно одинаковым в обеих системах, но дисперсность по ММ в ОПЦ-процессе (\mathcal{D} = 1.08–1.03) заметно ниже, чем в полимеризации с переносом атома (\mathcal{D} = 1.35–1.75).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей обзорной статье мы попытались впервые обобщить накопленный опыт в исследованиях кинетики радикальной (в том числе контролируемой) полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла. Для этого нам необходимо было привлечь не только литературные, но и наши собственные данные.

В результате удалось сформулировать основные закономерности кинетики радикальной полимеризации циклических кетенацеталей, отличные от таковых в радикальной полимеризации обычных виниловых мономеров. Сформулируем их еще раз:

- завышенный порядок скорости полимеризации по мономеру;
- низкая скорость и эффективность инициирования;
- основной тип ограничения цепи путем передачи цепи на мономер;
- автоторможение полимеризации;
- низкая ММ полимеров.

Все перечисленные особенности обусловлены предельно низкой активностью этих мономеров (и соответственно предельно высокой активностью их радикалов) в радикальной полимеризации.

Как следует из второй части нашего обзора, в последние годы возрос интерес к проведению радикальной полимеризации в контролируемом режиме с использованием методов обратимого ингибирования, обратимого переноса атома и обратимой передачи цепи по механизму присоединения–фрагментации.

Исследования в данной области показали, что радикальная полимеризация кетенацеталей с обратимой деактивацией цепи сопровождается побочными реакциями, которые препятствуют реализации “живого” механизма до глубоких конверсий. Решить эту проблему, вероятно, можно будет либо путем разработки мономеров нового поколения, которые были бы более активными, чем МДО, БМДО и МФДЛ, либо путем подбора новых контролирующих агентов. Существенно более важно то, что радикальная сополимеризация с участием указанных циклических кетенацеталей, как показали многочисленные работы, может идти по “живому” радикальному механизму. Это обеспечивает возможность контролируемого синтеза легко деградируемых сополимеров разной химической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tardy A., Nicolas J., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 1319.
2. *Folini J., Murad W., Mehner F., Meier W., Gaitzsch J.* // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 34. 109851.
3. *Deng Y., Mehner F., Gaitzsch J.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2023. V. 44. 2200941.
4. *Martinez M. R., Matyjaszewski K.* // *CCS Chem.* 2022. V. 4. P. 2176.
5. *Undin J., Finne-Wistrand A., Albertsson A.* // *Biomacromolecules.* 2013. V. 14. № 6. P. 2095.
6. *Wu B., Lenz R.W.* // *J. Environment. Polym. Degrad.* 1998. V. 6. N. 1. P. 23.
7. *Zaremski M.Yu., Aliev E.E., Pukhanova E.V., Goulioukina N. S., Zaitsev M.O.* // *Polymer Science B.* 2023. V. 65. № 6. P. 755.
8. *Endo T., Okawara M., Bailey W.J., Azuma K., Nate K., Yokono H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1983. V. 21. P. 373.
9. *Mehner F., Geisler M., Arnhold K., Komber H., Gaitzsch J.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. V. 4. P. 7891.
10. *Morris L.M.* // *PhD Thesis. The University of New South Wales, Sydney, Australia.* 2000.
11. *Polymer Handbook* /Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. Fourth Ed. New York: Wiley-Interscience Publ., 1999.
12. *Ochiai B., Endo T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. P. 2827.
13. *Pan C.-Y., Lou X.D.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. P. 1115.
14. *Bailey W.J., Gu J., Lin Y., Zheng Z.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 42/43. P. 195.
15. *Schulze T., Klemm E.* // *Angew. Makromol. Chern.* 1995. V. 229. P. 123.
16. *Lena J.B., Jackson A.W., Chennamaneni L.R., Wong C.T., Lim F., Andriani Y., Thoniyot P., Van Herk A.M.* // *Macromolecules.* 2020. V. 53. P. 3994.
17. *Mousa M., Jonsson M., Wilson O., Geerts R., Bergenudd H., Bengtsson C., Kron L.A., Malmström E.* // *Polym. Chem.* 2023. V. 14. P. 5154.
18. *Bailey W.J., Wu S.-R., Ni Z.* // *Makromol. Chem.* 1982. V. 183. P. 1913.
19. *Colombani D.* // *Prog. Polym. Sci.* 1999. V. 24. P. 425.
20. *Huang X.L., Dannenberg J.J.* // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. P. 5421.
21. *Jin S., Gonsalves K.E.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 3104.
22. *Plakk P., Tyson T., Finne-Wistrand A., Albertsson A.C.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 4587.
23. *Mothe S.R., Tan J.S.J., Chennamaneni L.R., Aidil F., Su Y., Kang H.C., Lim F.C. H., Thoniyot P.* // *J. Polym. Sci.* 2020. V. 58. P. 1728.
24. *Hiraguri Y., Aiba S.* // *J. Macromol. Sci. A.* 2014. V. 51. P. 582.
25. *Yuan J.Y., Pan C.Y., Tang B.Z.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 211.
26. *Yuan J.-Y., Pan C.-Y.* // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 1565.
27. *Wickel H., Agarwal S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 16. P. 6152.
28. *Wickel H., Agarwal S., Greiner A.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 2397.

29. Mehner F., Meissner T., Seifert A., Lederer A., Gaitzsch J. // *J. Polym. Sci.* 2023. V. 61. P. 1882.
30. Bailey W.J., Wu S.-R., Ni Z. // *J. Macromol. Sci. A* 1982. V. 18. № 6. P. 973.
31. Antoine T., Honoré J., Siri D., Nicolas J., Gigmes D., Lefaya C., Guillaneuf Y. // *Polym. Chem.* 2017. V.8. P. 5139.
32. Moad G., Moad C.L. // *Macromolecules.* 1996. V.29. P. 7727.
33. Roberts G.E., Coote M.L., Heuts J.P.A., Morris L. M., Davis T.P. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P.1332.
34. Kukulj D., Davis T.P., Gilbert R.G. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 994.
35. Shortt D.W. // *J. Liquid Chromatogr.* 1993. V. 16. P. 3371.
36. Odian G. // *Principles of Polymerization.* Fourth Ed. New York: Wiley, 2004.
37. Tardy A., Gil N., Plummer C.M., Siri D., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y. // *Angew. Chem.* 2020. V. 132. P. 14625.
38. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М. Наука, 1974.
39. Pesenti T., Nicolas J. // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 1812.
40. Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 3. P.604.
41. Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V.36. №5. P.761.
42. Jia X., Li M., Han S., Wang C., Wei Y. // *Mater. Lett.* 1997. V. 3. №1. P. 137.
43. Delplace V. // PhD Thesis. Université Paris-Sud 11, France. 2014.
44. Tran J., Guégain E., Ibrahim N., Harrisson S., Nicolas J. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7 . P. 4427.
45. Delplace V., Tardy A., Harrisson S., Mura S., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. // *Biomacromolecules.* 2013. V.14. № 10. P. 3769.
46. Delplace V., Harrisson S., Tardy A., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. V. 35. P. 484.
47. Guegain E., Michel J.-P., Boissenot T., Nicolas J. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. P. 724.
48. Tardy A., Delplace V., Siri D., Lefay C., Harrisson S., de Fatima B., Pereira A., Charles L., Gigmes D., Nicolas J., Guillaneuf Y. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 4776.
49. Delplace V., Guergain E., Harrisson S., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. 12847.
50. Simakova A., Arnoux C., Matyjaszewski K. // *Polimery.* 2017. V. 62. № 4. P. 262.
51. Chung I.S., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. №9. P. 2995.
52. Lutz J.-F., Andrieu J., Uzgiin S., Rudolph C., Agarwal S. // *Macromolecules.* 2007. V.40. P. 8540.
53. Zhang Y., Zheng M., Kissel T., Agarwal S. // *Biomacromolecules.* 2012. V. 13. P. 313.
54. Zhang Y., Chu D., Zheng M., Kissel T., Agarwal S. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. P. 2752.
55. Siegwart D.J., Bencherif S.A., Srinivasan A., Hollinger J.O., Matyjaszewski K. // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2008. V. 87. P. 345.
56. Huang J., Gil R., Matyjaszewski K. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 11698.
57. He T., Zou Y.F., Pan C.Y. // *Polymer J.* 2002. V. 34. № 3. P. 138.
58. Yuan J.Y., Pan C.Y. // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 2069.
59. Carter M.C. D., Jennings J., Appadoo V., Lynn D.M. // *Macromolecules.* 2016. V. 49. P. 5514.
60. Bell C.A., Hendir G.G., O'Reilly R.K., Dove A. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 7447.
61. Turturica G., Andrei M., Stănescu P.O., Drăghici C., Vuluga M.D., Zaharia A., Sârbu A., Teodorescu M. // *Colloid. Polym. Sci.* 2016. V. 294. P. 743.
62. Andrei M., Drăghici C., Teodorescu M. // *U.P.B. Sci. Bull. B.* 2019. V. 81. № 1. P. 71.
63. Kobben S., Ethirajan A., Junker T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 1633.
64. d'Alala G.G., Malinconico M., Laurienzo P., Tardy A., Guillaneuf Y., Lansalot M., D'Agosto F., Charleux B. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 104.
65. Hendir G.G., Bell C.A., O'Reilly R.K., Dove A.P. // *Biomacromolecules.* 2015. V. 16. P. 2049.
66. Hendir G., Stubbs C., Aston P., Dove A.P., Gibson M.I. // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. P. 1404.
67. Hendir G.G., Bell C.A., Jeong N.S., Chapman E., Collins I.R., O'Reilly R.K., Dove A.P., // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 2847.
68. Bossion A., Zhu C., Guerassimoff L., Mougin J., Nicolas J. // *Nature Com.* 2022. V. 13. P. 2873.
69. Hill M.R., Guégain E., Tran J., Figg C.A., Turner A.C., Nicolas J., Sumerlin B.S. // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. P. 1071.
70. Jin S., Gonsalves K.E. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 1010.
71. Bailey W.J., Ni Z., Wu S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. P.3021.
72. Bailey W.J., Ni Z., Wu S. // *Macromolecules.* 1982. V. 15. P. 711.
73. Agarwal S. // *J. Polym. Res.* 2006. V.13. P. 403.
74. Ren L., Agarwal S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. V. 208. P. 245.
75. Bailey W.J., Chen P.Y., Chen S.-C., Chiao W.-B., Endo T., Gapud B., Lin Y.-N., Ni Z., Pan C.-Y., Shaffer S.E. , Sidney L., Wu S.-R., Yamamoto N., Yamazaki N., Yonezawa K. // *J. Macromol. Sci. A.* 1984. V. 21. № 13–14. P. 1611.
76. Agarwal S. // *Polym. J.* 2007. V. 39. № 2. P. 163.
77. Undin J., Illanes T., Finne-Wistrand A., Albertsson A.C. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. № 5. P. 1260.
78. Agarwal S., Kumar R., Kissel, T., Reul R. // *Polym. J.* 2009. V. 41. № 8. P. 650.
79. Wenzel F., Hamzehlou S., Pardo L., Aguirre M., Leiza J.R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 29. P. 10479.
80. Bailey W.J. // *Polymer J.* 1985. V. 17. №1 . P. 85.
81. Endo T., Yako N., Azumaa K., Nates K. // *Makromol. Chem.* 1985. V. 186. P. 1543.
82. Cho I., Gong M.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1982. V. 20. P. 361.
83. Schulze Th., Letsch J., Klemm E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. P. 81.
84. Klemm E., SchuIze T. // *Makromol. Chem.* 1993. V. 194. P. 2087.