

УДК 541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ–ФРАГМЕНТАЦИИ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ¹

© 2017 г. Е. В. Черникова^{a*}, Е. В. Сивцов^{b, c}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

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

*e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2016 г.

Рассмотрены современные подходы к получению макромолекул заданной архитектуры с использованием радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации. Обсуждаются механизм этого процесса, экспериментальные и расчетные методы определения его основных кинетических параметров. Особое внимание уделено проблемам синтеза сополимеров разной микроструктуры, включая статистические, градиентные и блочные.

DOI: 10.7868/S2308113917020139

ВВЕДЕНИЕ

Управление физико-химическими и физико-механическими свойствами полимеров путем контроля процессов образования макромолекул, включая “программирование” их молекулярной архитектуры и ММР, является одной из насущных задач современной науки о полимерах. Первые достижения в данном направлении были связаны с открытием “живой” анионной полимеризации в середине 1950-х гг. [1], что позволило впервые получить градиентные и блок-сополимеры. Этот успех способствовал в разработке подходов к осуществлению методов “живой” катионной полимеризации [2]. Подробно вопросы истории развития и современного состояния дел в области “живой” ионной полимеризации можно найти в литературе, например, в обзоре А.В. Якиманского [3].

Поскольку радикальная полимеризация более толерантна к функциональным группам мономеров и условиям ее осуществления, сразу же возник интерес к возможности реализации “живой” радикальной полимеризации. В середине 1970-х годов в работах А.М. Каплана, В.И. Гольданского, В.Б. Голубева и других впервые была описана низкотемпературная (до 77 К) “живая” радиаци-

онная твердофазная постполимеризация [4, 5]. В дальнейшем для ограничения подвижности макрорадикалов и подавления реакции их бимолекулярного обрыва в полимеризационные системы вводили комплексообразователи (ZnCl₂, H₃PO₄ и т.д.) [6–10]. Однако широкое распространение данный подход не получил, так как его практическая реализация сопряжена с заметными экспериментальными трудностями, и преимуществ перед “живой” анионной полимеризацией он не имеет.

“Ренессанс” радикальной полимеризации связан с развитием другой идеологии: вместо попыток устранить квадратичный обрыв радикалов роста было предложено заменить эту реакцию другими, в которых макрорадикалы обратимо взаимодействуют со специально введенными добавками (агентами обрыва или передачи цепи). Масштабные исследования подобных процессов начались в начале 1980-х годов и продолжают до сих пор. Основная идея такой радикальной полимеризации, называемой в литературе “псевдоживой”, “квазиживой”, “живой” и контролируемой, заключается в том, что радикалы роста при взаимодействии с добавками агента обратимого обрыва или передачи цепи на время переходят в неактивное (“спящее”) состояние, а затем вновь “оживают” и участвуют в реакции роста до следующего акта временного его ограничения. В итоге

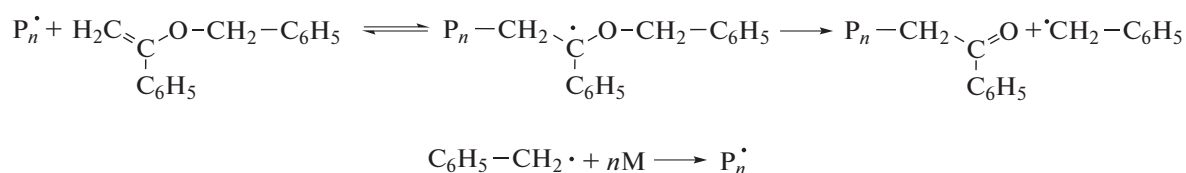
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-30007).

рост макромолекулы происходит ступенчато посредством чередования периодов “сна” и “жизни”. При достаточно большом числе повторений таких периодов радикальная полимеризация по своим закономерностям приближается к “живой” анионной полимеризации, но сама “живой” не является. В действительности полностью подавить процессы необратимого обрыва макрорадикалов невозможно, а активный центр на макромолекуле не существует постоянно вплоть до исчерпания мономера. Согласно последним рекомендациям ИЮПАК, подобные радикальные процессы, в которых происходит постоянное “оживление” радикалов роста в ходе полимеризации, предложено также называть радикальной полимеризацией с обратимой деактивацией цепи [11]. Однако в научной литературе их до сих пор предпочитают называть контролируемой или псевдоживой радикальной полимеризацией.

Существуют разные варианты классификации данных процессов [12], но наиболее удобный из них основан на способе активации макромолекулы. Различают процессы обратимого ингибирования (инициаторная полимеризация, полимеризация под действием стабильных радикалов и спиновых ловушек), обратимого переноса атома (atom transfer radical polymerization, ATRP), вырожденной передачи цепи (вырожденная передача цепи с участием алкилгалогенидов или соединений мышьяка, теллура и т.д., обратимая пере-

дача цепи по механизму присоединения–фрагментации, reversible addition–fragmentation chain transfer, RAFT) и обратимого спинового захвата. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, которые подробно проанализированы в литературе [12, 13].

О первых успехах в контролируемом синтезе полимеров посредством полимеризации с обратимой передачи цепи по механизму присоединения–фрагментации (в дальнейшем **ОПЦ-полимеризация**) в присутствии серосодержащих соединений с дитиокарбонильной группой ($-C(=S)-S-$), в 1998 г. сообщила группа австралийских ученых научного центра CSIRO [14]. Несколько позже в публикации французских исследователей было описано применение ксантатов для макромолекулярного дизайна (macromolecular design via the interchange of xanthates, MADIX); в этом случае также реализовывался ОПЦ-механизм [15]. Однако история открытия ОПЦ-процесса началась еще раньше (в 1988 г.) с разработки нового эффективного агента передачи цепи – α -бензилоксистирола [16]. Данное соединение при введении его в полимеризацию MMA или стирола понижает молекулярную массу полимеров более чем на порядок, а образующиеся макромолекулы содержат концевые бензильную и бензоилметиленовую группы [16]. Именно тогда был впервые предложен механизм обратимой передачи цепи, протекающий через стадии присоединения и фрагментации:



Только спустя десятилетие при использовании дитиокарбонильных соединений, содержащих группу $-C(=S)S-$, удалось получить узкодисперсные полимеры с контролируемой ММ. После этого интерес к ОПЦ-полимеризации начал быстро возрастать, что легко объяснить толерантностью используемых соединений к функциональным мономерам, широкими возможностями в получении макромолекул сложной архитектуры и достаточно мягкими условиями их синтеза. По данным Web of Science, уже начиная с 2004 г., ежегодное количество сообщений, посвященных проблемам ОПЦ-полимеризации, превысило сотню и продолжает увеличиваться.

Первая волна публикаций с 1998 по 2005 гг. была посвящена синтезу новых ОПЦ-агентов и их использованию для контролируемой полимеризации различных мономеров. Параллельно начались исследования общих закономерностей данного процесса. При этом появилось достаточно большое количество работ, в которых описывались специфические особенности ОПЦ-полимеризации, связанные с влиянием ОПЦ-агента на кинетику процесса. Одновременно в литературе развернулась активная дискуссия по поводу механизма отдельных элементарных стадий и их роли в кинетике полимеризации. Все основные результаты изучения ОПЦ-механизма были обобщены в литературе [17–23].

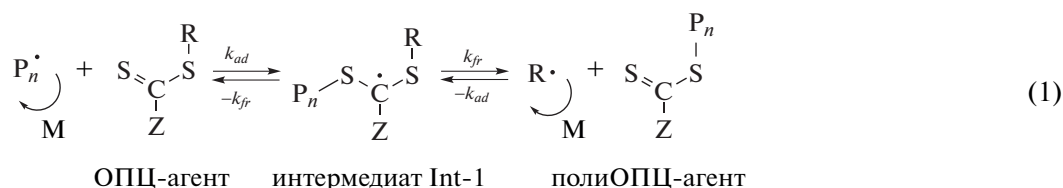
Однако интенсивные исследования последних лет позволили по-новому взглянуть как на синтетические возможности ОПЦ-полимеризации для создания макромолекул сложной архитектуры, так и расширить представления о ее механизме. В этой связи в настоящем обзоре мы рассмотрим современные представления о механизме ОПЦ-полимеризации с учетом новых данных и вытекающие из них подходы к выбору агентов ОПЦ, а также обсудим практические аспекты управления архитектурой полимерной цепи при использовании ОПЦ-полимеризации.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

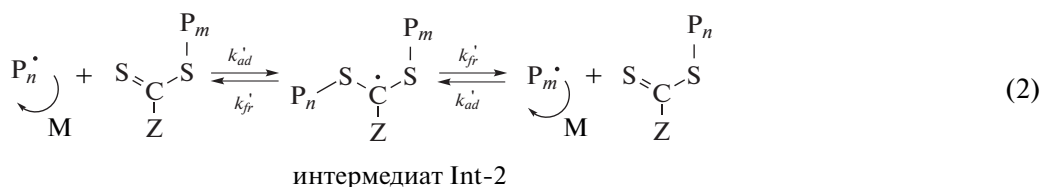
Механизм полимеризации

Общие представления. К настоящему моменту можно считать окончательно установленным, что механизм ОПЦ-полимеризации наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями инициирования, роста и обрыва цепи включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи [23], которые в общем виде можно представить так:

исходное равновесие



основное равновесие



Группа Z в структуре ОПЦ-агента называется стабилизирующей, а R – уходящей; их химическая природа определяет как кинетику процесса, так и степень контроля ключевых параметров – ММР и архитектуры цепи. Наиболее часто для управляемого синтеза используют ОПЦ-агенты, содержащие следующие варианты групп Z и R [18, 19]:

Z = C₆H₅, Ar, Alk–S, Ar–S, Alk–O, R'₂N (R' – алкил, арил) и т.д.

R = C(CH₃)₂(CN), C(CH₃)₂(C₆H₅), CH(CH₃)(C₆H₅), C(CH₃)₂(COOR'), C(CH₃)₃, CH₂C₆H₅, CH(CH₃)(CN) и т.д.

На начальных стадиях процесса при наличии в системе заметной концентрации свободного ОПЦ-агента Z–C(=S)–S–R макрорадикал P_n[•] присоединяется к нему с образованием радикального интермедиата Int-1, который затем отщепляет радикал R[•], реиницирующий полимеризацию мономера M, и образуется полимерный ОПЦ-агент (исходное равновесие). Реакцию (1) в литературе часто пишут как обратимую. На самом деле, если радикалы R[•] активны в реакции с мономером, то они практически полностью расходятся на это взаимодействие, поскольку концентрация мономера на два–четыре порядка вы-

ше концентрации образовавшегося полиОПЦ-агента. Следовательно, реакция распада интермедиата с образованием полимерного ОПЦ-агента практически необратима.

Если ОПЦ-агент является достаточно активным в реакции передачи цепи, то уже на ранних конверсиях (до 10%) происходит его полное превращение в полиОПЦ-агент. Последний участвует в аналогичной последовательности обратимых реакций присоединения и фрагментации (основное равновесие), образуя в качестве промежуточного продукта радикальный интермедиат Int-2. Независимо от пути его фрагментации происходит “оживление” макрорадикалов, которые будут участвовать в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к исходному (если он еще остался) или к полимерному ОПЦ-агенту. В результате этого ММ полимера по ходу реакции линейно повышается с конверсией, а за счет многократного повторения актов передачи цепи длина цепей макрорадикалов усредняется, и ММР получаемого полимера сужается. Выделенный из реакционной смеси полимер содержит активную группу Z–C(=S)–S–, и после введения в новую порцию мономера (того же или другого) способен продолжать процесс, сохраняя все черты, прису-

щие полимеризации с обратимой деактивацией цепи.

Для успешного осуществления контролируемого синтеза полимеров необходимо выбирать ОПЦ-агент таким образом, чтобы скорость реакции его присоединения к макрорадикалу многократно превышала скорость реакции роста цепи, а фрагментация интермедиатов происходила отнюдь не быстро, причем преимущественно по пути образования полимерного ОПЦ-агента. Кроме того, возникающий при распаде интермедиата в исходном равновесии радикал R^\bullet должен быть достаточно активным в реакции реиницирования, т.е. взаимодействия с мономером. Важно отношение скоростей распада инициатора и передачи цепи. Чем оно выше, тем больше образуется “мертвых” цепей и хуже контроль процесса.

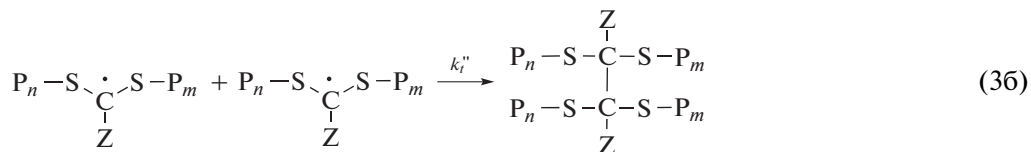
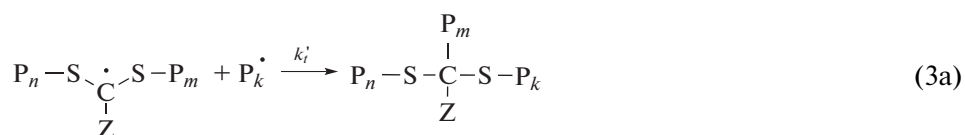
Косвенным доказательством реализации ОПЦ-механизма является обнаружение фрагментов исходного ОПЦ-агента в структуре макромолекулы (ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, а также масс-спектрометрия MALDI-TOF и ESI-MS) [24–28]. Прямое доказательство описанного выше механизма – наблюдение образования радикальных интермедиатов методом ЭПР [29] (подробнее см. ниже).

При установлении основного равновесия полимерный ОПЦ-агент должен вести себя как иде-

альный передатчик, т.е. регулировать ММ полимера, не влияя на кинетику полимеризации. Тем не менее, многочисленные эксперименты показали, что для большинства полимеризационных систем, особенно при высоких концентрациях ОПЦ-агента и пониженных температурах, скорость ОПЦ-полимеризации оказывается заметно ниже скорости классической радикальной полимеризации при той же концентрации инициатора, но основные черты “живого” процесса (линейный рост ММ с конверсией и достаточно узкое ММР образующегося полимера) сохраняются [23–25, 30–32]. В ряде случаев это различие можно объяснить медленным установлением основного равновесия. Однако замедление полимеризации, наблюдаемое после установления основного равновесия, должно быть вызвано другими причинами.

Причина влияния ОПЦ-агента на скорость процесса и послужила предметом длительных дискуссий [20–23, 33–40]. Очевидно, что кинетическая схема, включающая стадии иницирования, роста, обратимой передачи цепи и квадратичного обрыва макрорадикалов не является полной. Какие же реакции в ней отсутствуют?

Многие исследователи предполагают, что ее следует дополнить новыми реакциями перекрестного и квадратичного обрыва с участием радикальных интермедиатов [35–38]:



Ряд косвенных данных, включая кинетический анализ и модельные эксперименты, подтверждают возможность протекания указанных реакций, однако продукты обрыва интермедиатов практически не удается обнаружить среди продуктов полимеризации. Отсюда появилось соображение об обратимости реакций (3a) и (36) [41]. К этому вопросу мы еще вернемся ниже.

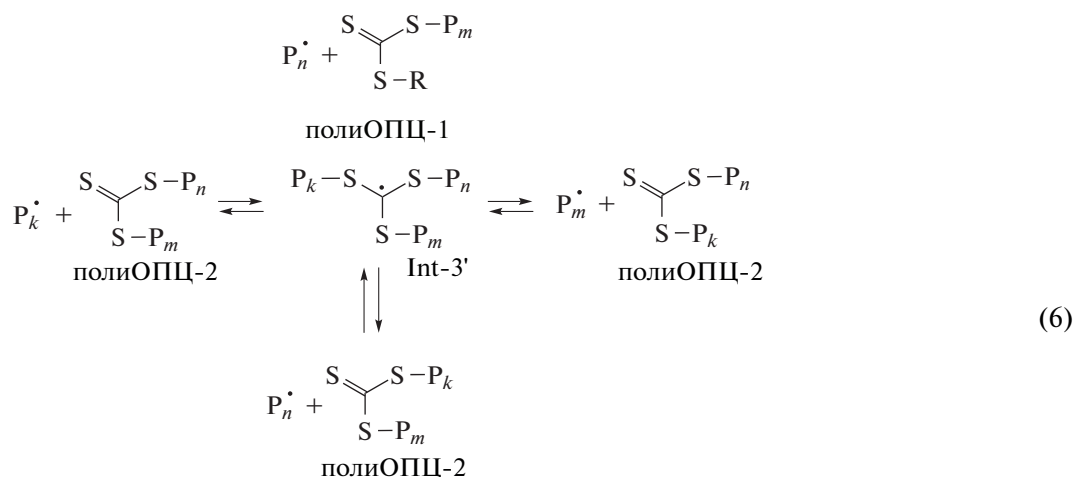
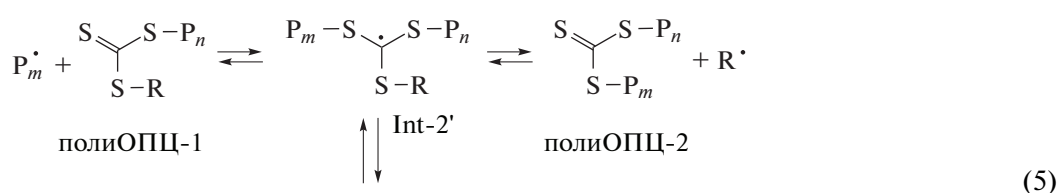
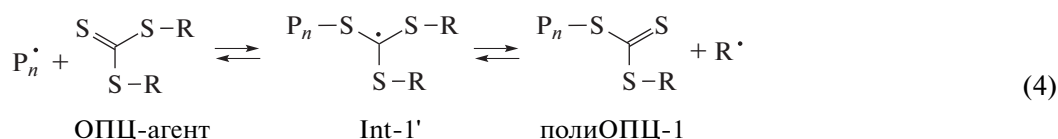
Другим существенным моментом является тот факт, что в ходе ОПЦ-процесса вследствие медленного иницирования постоянно генерируются короткие радикалы роста, длина которых возрастает по мере протекания полимеризации. Их реакционная способность (например, константа скорости их квадратичного обрыва или константа

скорости присоединения к ОПЦ-агенту) может зависеть от длины полимерной цепи [42, 43]. Это существенно усложняет кинетическое описание полимеризационной системы, поскольку вместо двух реакций (исходное равновесие и основное равновесие) с участием низкомолекулярного и полимерного ОПЦ-агента мы должны рассматривать уже последовательность большего числа реакций обратимой передачи цепи, в которых меняется степень полимеризации атакующего радикала и уходящей группы в структуре ОПЦ-агента. В самом простом случае, т.е. когда химическая природа иницирующего радикала и уходящей группы одинаковая, таких реакций уже минимум восемь.

Некоторые авторы предлагают также учитывать взаимодействие ОПЦ-агента с различными примесями [44], а также реакции перекрестного обрыва интермедиатов, сопровождающиеся их изомеризацией [45]. На наш взгляд, это частные случаи, и подобные реакции не стоит включать в общую схему процесса. Тем не менее, уже ясно, что кинетическая схема ОПЦ-процесса оказалась более сложной, чем та, которую первоначально предложили австралийские ученые.

Механизм полимеризации под действием симметричных тритиокарбонатов. Если от общей схемы, пригодной для любого монофункционально-

го ОПЦ-агента, перейти к полимеризации под действием симметричных бифункциональных ОПЦ-агентов, то количество происходящих в системе реакций станет еще больше. Рассмотрим этот процесс подробнее на примере симметричных тритиокарбонатов, которые пользуются наибольшей популярностью среди бифункциональных ОПЦ-агентов и обладают рядом преимуществ [32]. Во-первых, они являются эффективными контролирующими агентами для многих мономеров; во-вторых, они в редких случаях вызывают замедление полимеризации.

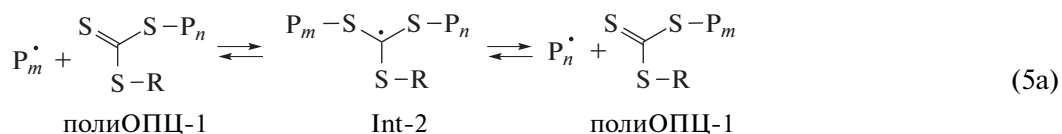


Радикал P_n^\bullet , возникающий при иницировании полимеризации за счет распада инициатора, обратимо присоединяется к ОПЦ-агенту с образованием радикального интермедиата Int-1'. Он может превращаться в полимерный ОПЦ-агент (полиОПЦ-1), отщепляя в виде радикала, реиницирующего полимеризацию, одну из уходящих групп (реакция (4)). ПолиОПЦ-1 вступает в аналогичную реакцию взаимодействия с другим макро-радикалом P_m^\bullet , в результате образуется интермедиат Int-2', который может высвободить один из полимерных заместителей в виде макро-радикала, способного к дальнейшей полимеризации (реакция (5)). Если этот интермедиат распадается

с отщеплением второй уходящей группы R^\bullet , то в системе возникает новый полимерный ОПЦ-агент—полиОПЦ-2. Последний также будет вовлекаться в последовательность реакций присоединения—фрагментации, в ходе которых образуется интермедиат Int-3' (реакция (6)). Независимо от пути распада интермедиата Int-3' в системе всегда регенерируется макро-радикал, способный к участию в реакции роста цепи. При таком механизме рост макромолекулы идет фактически с обоих концов, а тритиокарбонатная группа находится внутри цепи: в центре, если все направления фрагментации интермедиата эквивалентны, и асимметрично центру, если преобладает один из вариантов его фрагментации.

Однако возможен и другой вариант реализации псевдоживого механизма. Если при распаде интермедиата Int-2' группа R по каким-то причи-

нам не отщепляется, то полиОПЦ-2 не образуется, и реакция (6) не реализуется. Тогда реакцию (5) можно представить следующим образом:



В ходе реакции (5a) также происходит постоянная регенерация макрорадикалов, способных к реакции роста, следовательно, “живой” механизм полимеризации сохраняется. При таком варианте тритиокарбонатная группа находится на конце цепи, а рост макромолекулы идет в один конец.

Данное обстоятельство является весьма важным в практическом синтезе градиентных и блок-сополимеров, так как в зависимости от положения тритиокарбонатной группы в макромолекуле архитектура растущей цепи может кардинально изменяться (подробнее см. ниже).

Определение положения тритиокарбонатной группы в макромолекуле. Оказалось, что при ОПЦ-полимеризации могут реализовываться оба механизма [46–50]. Однозначные критерии протекания процесса по трехстадийному механизму – это обнаружение в системе радикального интермедиата Int-3' [48] или тримодальное ММР продуктов полимеризации, образующихся на начальных и средних конверсиях [47]. Однако эти данные не дают никакой информации относительно положения тритиокарбонатной группы в цепи. Направление роста цепи при использовании тритиокарбоната зависит как от природы мономера, так и от строения ОПЦ-агента [46, 47, 50, 51]. Центральную роль в определении направления роста играет соотношение вероятностей фрагментации интермедиата Int-2' в сторону образования полиОПЦ-1 и полиОПЦ-2. Варьируя строение уходящей группы в составе исходного ОПЦ-агента, а также условия синтеза, можно направлять полимеризацию в сторону образования той или иной структуры.

Возможны два крайних случая: цепь растет по обе стороны от тритиокарбонатного фрагмента ($P_n-SC(=S)S-P_m$), и в результате синтеза он располагается в центре макромолекулы ($P_n \approx P_m$); цепь растет только с одной стороны ($P_n-SC(=S)S-R$), и тритиокарбонатная группа является концевой. Однако реальная картина может быть гораздо сложнее, если учесть, что вероятность отщепления заместителей от радикального

интермедиата Int-3' может быть функцией их длины и химической природы мономера, соединенного с группой CS_3 (если речь идет о сополимеризации). В результате тритиокарбонатный фрагмент может располагаться внутри цепи, но асимметрично, т.е. $P_n \neq P_m$.

Для определения положения тритиокарбонатной группы в цепи мы предложили следующий подход. Он основан на методике модификации концевой дитиобензоатной группы, предложенной S. Perrier для ПММА [52]. Его смысл сводится к следующему. Полимер, синтезированный под действием симметричного тритиокарбоната, нагревают со 100-кратным мольным избытком радикального инициатора ДАК в инертном растворителе при 80°C в течение суток. Как показали наши исследования, такого количества инициатора и продолжительности воздействия достаточно для вовлечения полимера в реакцию и захвата всех высвобождающихся радикалов радикалами инициатора. Высокая температура обеспечивает приемлемую скорость распада инициатора и быструю фрагментацию возникающих радикальных интермедиатов, а, следовательно, и низкую скорость побочных реакций с участием последних. Важно отметить, что не во всех случаях достигается полнота протекания реакции отщепления тритиокарбонатной группы [53–55]. Более того, часть цепей, образовавшихся вследствие реакции квадратичного обрыва макрорадикалов, не содержат группу CS_3 . Однако, как мы установили ранее, это не препятствует применению методики и интерпретации полученных на ее основе данных [50].

В случае реализации трехстадийного механизма (реакции (4)–(6)) структуру макромолекул можно представить как $P_n-SC(=S)S-P_m$. После нагревания с избытком радикального инициатора X-X происходит последовательное отщепление полимерных заместителей и их замена фрагментами инициатора:

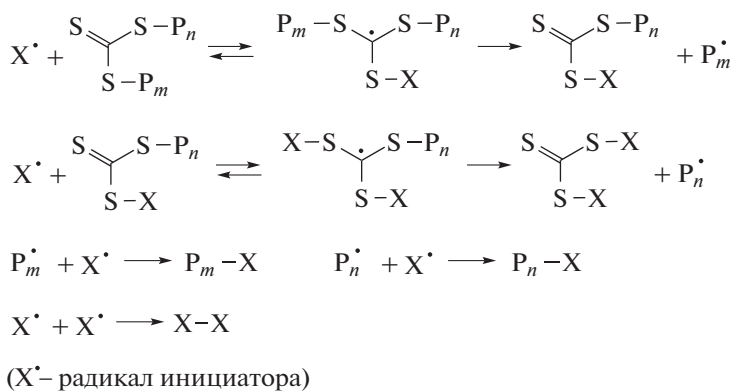
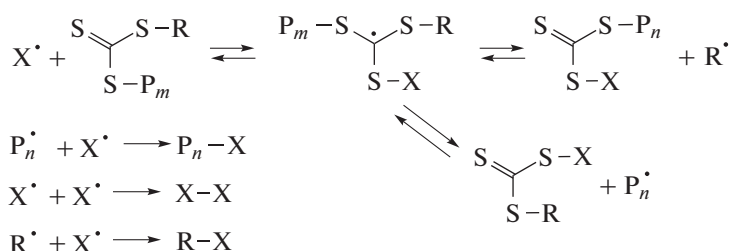


Схема 1. Реакции взаимодействия радикала инициатора X^\bullet с макромолекулами $\text{P}_n\text{-SC(=S)S-P}_m$.

В результате образуются макромолекулы с меньшей ММ, чем в исходном полимере. Если $\text{P}_n \approx \text{P}_m$, то ММ уменьшается вдвое; если $\text{P}_n \neq \text{P}_m$, то ММ уширяется за счет образования моды или плеча в области низких ММ, и ММ прогретого с ДАК полимера уменьшается по сравнению с исходным значением.

При двустадийном механизме (реакции (4) и (5а)) образуются макромолекулы другого строения $\text{P}_n\text{-SC(=S)S-R}$. Поэтому в аналогичных экспериментах нагревания с избытком ДАК их средняя ММ практически не изменяется, однако полимер обесцвечивается вследствие замены концевой группы -SC(=S)S-R на остаток инициатора:



Таким образом, анализ ММР полимеров, полученных в присутствии тритиокарбонатов и подвергнутых нагреванию с избытком ДАК, позволяет сделать однозначный вывод о положении тритиокарбонатной группы в цепи. Достоверность этой методики мы доказали многочисленными экспериментами, описанными в работах [46–51, 56]. В указанных работах описаны разные варианты изменения ММР в зависимости от положения тритиокарбонатной группы. Здесь мы приводим схематичные изображения кривых ММР полимеров, в которых тритиокарбонатный фрагмент располагается в центре (рис. 1а), на конце цепи (рис. 1б) и асимметрично (рис. 1в).

Способы удаления тиокарбонильной группы. В большинстве случаев тиокарбонильная группа в структуре макромолекулы не оказывает существенного влияния на свойства полимера. Тем не менее, возможны ситуации, когда ее присутствие нежелательно. Однако тиокарбонильный фрагмент является удобным объектом для модификации с целью дальнейшего использования полимеров с реакционноспособной концевой группой

для прививки к наночастицам, синтеза блок- и привитых сополимеров и т.д. Данный вопрос подробно рассмотрен в обзорных статьях [19, 57–61]. В настоящей работе мы лишь укажем основные методы, наиболее часто применяющиеся на практике [61, 62].

Во-первых, это радикальные реакции, в ходе которых полимер взаимодействует с большим избытком радикального инициатора [61]. Азоинициаторы часто не обеспечивают полноту удаления тиокарбонильной группы, а пероксиды (перекись бензоила, перекись лауроила и другие), хотя и более эффективны, но в их присутствии часто протекают побочные реакции квадратичного обрыва макрорадикалов. Интересным решением стало совместное применение пероксидных и азо-инициаторов [63]. Первые отвечают за эффективное “снятие” тиокарбонильного фрагмента, а вторые — за захват высвободившегося макрорадикала. Однако такой подход вряд ли является полезным для дальнейшего использования полимера для макромолекулярного дизайна. Тем не менее, он может оказаться эффективным с точки

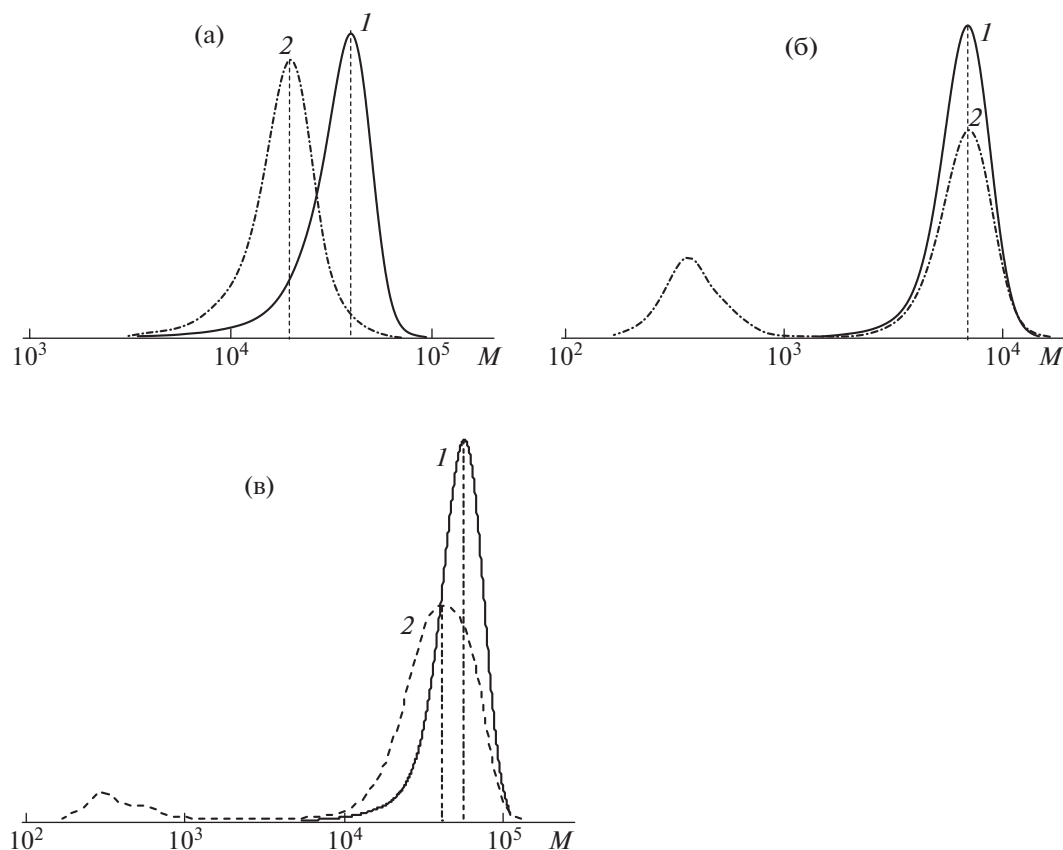


Рис. 1. Кривые ММР полимеров с разным положением тритиокарбонатной группы в цепи до (1) и после (2) обработки избытком радикального инициатора. Тритиокарбонатная группа в центре цепи (а), на конце цепи (б) и асимметрично центру цепи (в).

зрения повышения термостойкости полимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией [50, 64, 65]. Также сюда можно отнести реакции с так называемыми Н-донорами ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$, N-этилпиперидингидрофосфит и т.д.) и кобальторганическими соединениями [66, 67].

Вторая группа включает в себя реакции с различными нуклеофилами — аминами, основаниями, NaBH_4 и т.д., приводящими к образованию тиолов [61]. Данный метод широко применяется для последующей функционализации макромолекул.

К третьей группе относятся реакции окисления, сопровождающиеся появлением концевой гидроксильной группы [68, 69]. В этом случае раствор полимера нагревают или на воздухе, а затем обрабатывают трифенилфосфином или с пероксидом водорода.

Четвертая группа включает реакции click-химии, и в структуру ОПЦ-агента вводятся соответствующие функциональные группы (чаще азидная и алкинильная) [70–72]. Такой метод активно используется для синтеза блок-сополимеров из мономеров, для которых нельзя подобрать одина-

ковую стабилизирующую Z-группу (например, винилацетат и стирол).

Последняя группа — это реакции прямой модификации тиокарбонильной группы диенами (реакция Дильса–Альдера [73]), диазометаном (реакция 1,3-циклоприсоединения) [74], которые используют для получения макромолекул разной архитектуры [60].

Очевидно, что когда тиокарбонильная группа является концевой, то средняя ММ полимера после модификации практически не изменяется, а если она находится внутри цепи, то ММ уменьшится, а ММР может ушириться. Это обстоятельство необходимо учитывать при синтезе и последующей модификации стабилизирующей тиокарбонильной группы.

Возвращаясь к основному вопросу раздела — механизму ОПЦ-процесса, можно сделать следующее заключение: кинетическая схема ОПЦ-процесса хотя и представляет собой набор известных элементарных стадий (инициирование, рост цепи, обратимая передача цепи, реакции обрыва), но их вклад в общую кинетику процесса и влияние на степень контроля молекулярно-мас-

совых характеристик полимера и регулирование архитектуры макромолекулы определяется природой мономера, структурой ОПЦ-агента и природой стабилизирующей и уходящей(-их) групп. Ниже мы рассмотрим перечисленные вопросы подробнее.

Понятие об эффективности агента обратимой передачи цепи и способы ее оценки

Общая схема ОПЦ-процесса, как уже отмечалось выше, включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи. Эффективность ОПЦ-агента определяется скоростью его превращения в полимерный ОПЦ-агент (исходное равновесие) и зависит не только от скорости образования радикального интермедиата Int-1, но и от направления его распада. Иными словами, реакция передачи цепи на ОПЦ-агент оказывается сложным многоступенчатым процессом, и его суммарная константа скорости k_{tr} является функцией соответствующих констант элементарных стадий: $k_{tr} = k_{ad}k_{fr}/(k_{-ad} + k_{fr})$, где k_{ad} и k_{-ad} — константы скоростей реакций присоединения макрорадикала к ОПЦ-агенту и радикала R к полиОПЦ-агенту соответственно, k_{fr} — константа скорости реакции фрагментации интермедиата с образованием полиОПЦ-агента (реакция (1)) [17, 18].

Некоторые исследователи для неактивных мономеров и активных ОПЦ-агентов (с легко отщепляющейся уходящей группой, образующей относительно малоактивный радикал) предлагают рассматривать и обратный процесс, вводя определение $k_{-tr} = k_{-ad}k_{-fr}/(k_{-ad} + k_{fr})$. Однако значения константы k_{-tr} , полученные путем компьютерного моделирования, многократно превышают значения констант прямой реакции [17], и все низкомолекулярные ОПЦ-агенты, согласно этой логике, являются неэффективными, а реакция распада интермедиата Int-1 (реакция (1)) преимущественно сдвинута влево в сторону образования исходных продуктов, т.е. в сторону протекания классической радикальной полимеризации. Считается, что основным признаком протекания “обратной реакции” — зависимость константы скорости передачи цепи от концентрации ОПЦ-агента. Однако, на наш взгляд, это заблуждение, которое обусловлено следующими причинами. Во-первых, на сегодняшний день установлено, что эффективность полимерных ОПЦ-агентов практически всегда на один—два порядка выше активности исходных низкомолекулярных ОПЦ-агентов [41, 48, 75, 76]. Увеличение начальной концентрации ОПЦ-агента приводит, естественно, к повышению концентрации полимерного ОПЦ-агента, и скорость передачи цепи на него становится заметной уже на более ранних конверсиях мономер-

ра. В результате при некорректной постановке эксперимента можно получить искаженное значение константы скорости передачи цепи. Во-вторых, увеличение концентрации ОПЦ-агента влечет за собой повышение концентрации интермедиатов, соответственно возрастает вероятность их участия в побочных реакциях, например в реакциях обрыва (реакции (3а) и (3б)); следствием этого также будет ошибка в определении константы скорости передачи.

В случае полимерного ОПЦ-агента протекает аналогичная последовательность обратимых реакций присоединения и фрагментации (основное равновесие), и в качестве промежуточного продукта образуется радикальный интермедиат Int-2 (реакция (2)). Оба направления его распада при достаточно больших степенях полимеризации полимерных заместителей в структуре интермедиата кинетически эквивалентны, и выражение для k_{tr} упрощается до $k_{tr} = k'_{ad}/2$. Поскольку взаимодействие макрорадикала R_m^* с полимерным ОПЦ-агентом всегда эффективно, чем раньше (по конверсии мономера) начинается стадия (2), тем выше контроль ММ и уже ММР образующего полимера.

Какие ОПЦ-агенты следует считать эффективными? Анализ литературных данных показывает, что четкого критерия нет. Поэтому будем условно считать ОПЦ-агент эффективным, если ~90% мономера расходуется на стадии установившегося основного равновесия, и неэффективным, если к конверсии мономера 100% он до конца не израсходовался. В качестве количественной характеристики эффективности ОПЦ-агента используют величину его константы передачи цепи $C_{tr} = k_{tr}/k_p$, где k_{tr} и k_p — константы скоростей реакций передачи и роста цепи соответственно. Чем она выше, тем быстрее расходуется по конверсии мономера ОПЦ-агент. Из этого следует, что для корректного определения значения C_{tr} полимеризацию необходимо останавливать при самых малых конверсиях мономера.

При расчете значений константы передачи C_{tr} в ОПЦ-полимеризации исходят из того очевидного факта, что все макрорадикалы и соответственно макромолекулы в полимеризационной системе возникают либо из радикалов инициатора, либо из радикалов агента передачи цепи. Макромолекулы, образовавшиеся в результате реакции обратимой передачи цепи, содержат фрагменты исходного ОПЦ-агента и являются “живыми”. Их концентрация равна разности начальной $[ОПЦ]_0$ и текущей $[ОПЦ]$ концентрации передатчика. Кроме них в системе может присутствовать некоторое количество “мертвых” цепей, образующихся в результате бимолекулярного обрыва макрорадикалов. Если обрыв происходит по

механизму рекомбинации, то число “мертвых” цепей задается числом распавшихся к данному моменту времени молекул инициатора.

Способ оценки C_{tr} определяется эффективностью ОПЦ-агента. В случае, когда расходом и ОПЦ-агента, и мономера M можно пренебречь, удобно использовать метод Майо [77]. Если макромолекулы образуются главным образом за счет реакции передачи цепи на ОПЦ-агент, а наличием в системе “мертвых” макромолекул можно пренебречь, то $C_{tr} \approx [M]_0 / (P_n [ОПЦ]_0)$, где P_n – среднечисленная степень полимеризации, $[M]_0$ и $[ОПЦ]_0$ – начальные концентрации мономера и ОПЦ-агента соответственно.

Если ОПЦ-агент заметно расходуется на реакцию передачи цепи, то уже на ранних конверсиях такая оценка дает недостоверный результат. Для оценки C_{tr} в этом случае корректнее использовать другой подход, впервые предложенный в работе [17]:

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \approx \frac{d(\ln[ОПЦ])}{d(\ln[M])}$$

Текущую концентрацию мономера можно определить из кинетики полимеризации, а ОПЦ-агента – из анализа молекулярно-массовых характеристик полученного полимера (сравнивая теоретическую и экспериментальную степень полимеризации) или по данным ЯМР-спектроскопии. Легко показать, что величину C_{tr} можно рассчитать по уравнению

$$C_{tr} = \frac{\ln(1 - q_{ОПЦ})}{\ln(1 - q)}$$

Здесь $q_{ОПЦ}$ и q – степень превращения ОПЦ-агента и мономера соответственно.

Следует особо подчеркнуть, что достоверные результаты определения C_{tr} можно получить исключительно на ранних конверсиях, в том случае, если удастся проследить за расходом исходного ОПЦ-агента и пренебречь вкладом полимерного ОПЦ-агента в образование цепей. Для этого зачастую приходится резко понижать температуру проведения процесса до 40–50°C (температура мало влияет на значение C_{tr}), чтобы остановить процесс на конверсии мономера ниже 0.1% [48, 75].

Ситуация заметно осложняется при использовании бифункциональных ОПЦ-агентов, например симметричных тритиокарбонатов. Напомним, что в таком случае в системе сосуществует три типа ОПЦ-агентов. Комплексный подход (его возможности и ограничения) для оценки C_{tr} низкомолекулярного и полимерных ОПЦ-агентов для подобных систем методом ЯМР описан в работе [78].

Для предсказания конверсионного изменения ММР часть исследователей применяет кинетическое моделирование [21, 33, 39, 79, 80]. Однако к его результатам необходимо относиться с большой осторожностью, поскольку значения констант специфических элементарных стадий для большинства ОПЦ-процессов неизвестны. В качестве примера стоит привести одну из публикаций [81], в которой авторы прогнозируют молекулярно-массовые характеристики полистирола и поли(*n*-бутилакрилата), полученных в присутствии дибензилтритиокарбоната (БТК, $Z = R = C_6H_5CH_2-$). Отталкиваясь от статьи [48], где впервые были установлены основные кинетические закономерности гомополимеризации указанных мономеров под действием БТК, и игнорируя более поздние публикации [47], подробно анализирующие специфику ОПЦ-процессов с участием симметричных тритиокарбонатов, авторы неверно выбрали значения констант элементарных стадий реакций присоединения, фрагментации и обрыва интермедиатов и не учли зависимость констант элементарных стадий ОПЦ-процесса от длины полимерной цепи. На первый взгляд, это не привело к сильному искажению результатов оценки M_n (отклонение от эксперимента составляет не более 20%), однако рассчитанные значения коэффициента полидисперсности оказались заметно заниженными по сравнению с полученными опытным путем. Небольшое расхождение рассчитанных значений M_n с экспериментальными неудивительно, поскольку для эффективных ОПЦ-агентов (каким является БТК) независимо от величины C_{tr} молекулярная масса M_n описывается одним и тем же уравнением [23]

$$M_n = M_{ОПЦ} + \frac{q[M]_0}{[ОПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_i t})} M_M, \quad (1)$$

где $M_{ОПЦ}$ и M_M – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера, f – эффективность иницирования, k_i – константа скорости распада инициатора, t – время полимеризации. Однако ширина ММР зависит от того, как часто “оживает” цепь, и в данном случае выбор значений C_{tr} , грамотный анализ кинетической схемы и правильный учет вклада побочных реакций весьма важен.

Несмотря на то, что к настоящему моменту времени синтезировано уже несколько сотен ОПЦ-агентов различных классов (эфир дитиокарбонатов, тритиокарбонаты, ксантаты, дитиокарбаматы), в большинстве случаев авторы не проводили количественной оценки эффективности ОПЦ-агента для разных мономеров.

Анализ литературных данных показывает, что такая оценка проведена лишь для двух–трех десятков ОПЦ-агентов и наиболее часто используемых мономеров [60]; эти сведения неоднократно обобщались [58–60], и мы не будем приводить их

в настоящем обзоре еще раз. Заметим только, что в отличие от низкомолекулярных полимерные ОПЦ-агенты всегда являются эффективными для “своего” мономера, причем их активность в реакции ОПЦ, как отмечалось выше, на один–два порядка выше, чем у низкомолекулярных. С одной стороны, этот результат напрямую вытекает из того факта, что фрагментация Int-2 (реакция (2)) всегда эффективна, так как в любом случае она приводит к образованию полиОПЦ-агента и высвобождению макрорадикала, способного к участию в реакции роста цепи. С другой стороны, для полимерных ОПЦ-агентов характерно более высокое значение константы скорости взаимодействия с активными радикалами [41, 82]. Различие в активности низкомолекулярного и полимерного ОПЦ-агентов имеет важное практическое применение: для проведения контролируемого синтеза полимера существует возможность использования и неэффективного в полимеризации данного мономера ОПЦ-агента. Для этого при высокой начальной концентрации неэффективного ОПЦ-агента необходимо получить полимер и ввести его в полимеризацию свежей порции мономера в присутствии инициатора. Такой полимер, являясь полимерным ОПЦ-агентом, должен обеспечить образование узкодисперсного полимера с контролируемой ММ [76].

Одной из основных черт любого “живого” процесса является линейный рост молекулярной массы с увеличением конверсии мономера. ОПЦ-полимеризация, естественно, не исключение. Значение M_n полимера в ОПЦ-процессе к моменту достижения конверсии q описывается уравнением (I). В случае эффективного ОПЦ-агента и при условии, что образование цепей от распада инициатора можно пренебречь, уравнение (I) упрощается:

$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + (q[M]_0/[ОПЦ]_0)M_M \quad (Ia)$$

Таким образом, независимо от природы мономера для эффективных ОПЦ-агентов экспериментальные значения M_n полимеров должны совпадать с теоретическими, рассчитанными по уравнению (Ia), что наблюдается для множества изученных систем [60]. При этом, чем выше эффективность ОПЦ-агента в полимеризации, тем раньше происходит сужение ММР полимера [17, 18, 60]. Величина “ступеньки”, на которую прирастает цепь между актами роста и передачи цепи характеризует частоту “оживления” макрорадикалов. В результате многократного “оживления” цепей значение коэффициента полидисперсности M_w/M_n может снижаться в ходе процесса от 1.6–2.0 до 1.1–1.2. Заметим, что с увеличением отношения $[I]_0 : [ОПЦ]_0$ доля “живых” цепей уменьшается вследствие образования “мертвых” цепей в результате бимолекулярного обрыва мак-

рорадикалов, и процесс все сильнее приближается к обычной радикальной полимеризации; значение M_w/M_n , естественно, возрастает.

Кинетика полимеризации, радикальные интермедиаты и их роль в кинетике процесса

В отличие от обычной радикальной полимеризации, где в общем случае в процессе участвуют только два вида активных частиц – радикалы роста и инициатора, при ОПЦ-полимеризации в реакционной системе дополнительно присутствуют радикалы R' уходящих групп и радикальные интермедиаты, которые в той или иной степени влияют на кинетическое поведение полимеризационной системы. В зависимости от природы компонентов реакционной смеси и условий проведения процесса реакции обратимой передачи цепи могут перекрываться, и значительную часть времени все радикальные интермедиаты могут присутствовать в реакционной среде одновременно. Их химическая активность зависит от природы мономера и ОПЦ-агента, поэтому кинетическое поведение разных полимеризационных систем достаточно сильно различается.

Если обобщить имеющиеся кинетические данные, то все системы, на наш взгляд, можно разделить на две группы.

К первой группе относятся системы, в которых ОПЦ-агент кинетически ведет себя как идеальный передатчик цепи, т.е. резко понижает ММ полимера, но практически не влияет на начальную скорость полимеризации. Такие закономерности наблюдаются при полимеризации относительно активных мономеров (стирол, акрилаты) в присутствии тритиокарбонатов и ксантатов и для полимеризации метакриловых мономеров в присутствии ОПЦ-агентов всех известных классов [23, 46, 48]. Квазистационарная концентрация радикалов роста в данном случае устанавливается быстро и практически не отличается от значения, характерного для классической радикальной полимеризации. Естественно, что в указанных условиях (при сохранении высокой стационарной концентрации макрорадикалов) должен проявляться гель-эффект; его интенсивность и начало определяются концентрацией ОПЦ-агента и природой мономера [76, 83]. Заметим, что существенным различием между классической и псевдоживой радикальной полимеризацией является разница в длине материальной цепи, которая в ОПЦ-процессе регулируется концентрацией и эффективностью ОПЦ-агента, но в любом случае она заметно ниже, чем в классической радикальной полимеризации. В связи с этим интенсивность гель-эффекта для ОПЦ-процесса всегда меньше. Естественно, что появление гель-эффекта приводит к некоторому уширению ММР

полимера, выделенного на глубоких конверсиях. Однако и при низких концентрациях даже малоэффективного ОПЦ-агента, т.е. в самых неблагоприятных условиях, значение коэффициента полидисперсности образующегося на предельных конверсиях полимера (например, ПММА) остается заметно более низким, чем при полимеризации в отсутствие ОПЦ-агента [76].

Для систем, которые мы относим ко второй группе, характерно, во-первых, медленное по сравнению с классической радикальной полимеризацией установление квазистационарного состояния по концентрации макрорадикалов (протяженность нестационарного участка во времени определяется концентрацией ОПЦ-агента и температурой); во-вторых, общее понижение скорости процесса по сравнению с классической радикальной полимеризацией. На кинетических кривых может появляться индукционный период, длительность которого в зависимости от системы и условий проведения может составлять от минут до нескольких часов. Подобные закономерности наблюдаются при полимеризации большинства мономеров под действием дитиобензоатов и для неактивных мономеров (винилацетат, N-винилпирролидон) с большинством ОПЦ-агентов [20, 83, 84].

Причины общего замедления процесса могут быть различными. Собственно говоря, именно этот вопрос был и остается дискуссионным в литературе.

Вначале были предложены две взаимоисключающие гипотезы: медленной фрагментации радикальных интермедиатов (С. Varner-Kowollik, М. Coote, Т. Davis и другие) и реакций обрыва с их участием (М. Monteiro, F. Calitz, В. Klumperman, Т. Fukuda и другие) [20–23, 35–40]. Надо заметить, что в большинстве случаев исследователи придерживались исключительно либо одной, либо другой точки зрения. Затем в 2006 г. была создана рабочая группа ИЮПАК, которая обобщила все кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации под действием дитиобензоатов и гипотезы для их объяснения [20]. К этой проблеме в 2014 г. вернулся в обзорной статье G. Moad [84]. Однако уже тогда было известно, что замедление полимеризации могут вызвать и другие классы ОПЦ-агентов, например тритиокарбонаты [48, 49, 85], но их зарубежные исследователи своим вниманием обходили.

На наш взгляд, гипотезы медленной фрагментации и реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов не только не противоречат, а органично дополняют друг друга, и в зависимости от выбранных условий полимеризации они способны объяснить полученные кинетические данные. Подробно данный вопрос мы обсуждали в работе

[37, 83]. Здесь же ограничимся основными моментами.

Согласно механизму ОПЦ-процесса, все реакции обратимой передачи цепи протекают через образование радикальных интермедиатов. Если для реализации псевдоживого механизма принципиальным вопросом является скорость образования и направление распада интермедиата, то его стабильность, из общих соображений, должна определять кинетику ОПЦ-процесса. В том случае, когда стационарная концентрация интермедиатов оказывается достаточной для прямого наблюдения методом ЭПР, удается изучить их структуру, кинетику образования и гибели и связать с кинетическими закономерностями полимеризации.

К настоящему времени накоплены и систематизированы данные ЭПР о структуре интермедиатов, образующихся при полимеризации разных мономеров под действием дитиобензоатов $\text{Ph}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$ и тритиокарбонатов $\text{R}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$ [29, 37, 41, 48, 86–94]. На стабильность интермедиатов оказывает влияние не только природа стабилизирующей группы, но и природа уходящей группы R и присоединяющегося радикала [41, 83, 94]. Сверхтонкая структура спектров ЭПР интермедиатов, образующихся в ходе реакций (1), (2) и (4)–(6), часто различается, что позволяет отдельно определять изменение их концентрации в ходе процесса и соотносить эти результаты с кинетическими данными полимеризации. Ярким примером, иллюстрирующим взаимосвязь кинетики образования интермедиатов и кинетики полимеризации, является система *n*-бутилкрилат–*трет*-бутилдитиобензоат [37, 41, 83, 94]. В этом случае удалось доказать связь медленной фрагментации обоих интермедиатов (Int-1 и Int-2) с ингибированием полимеризации.

Для наблюдения радикальных интермедиатов в ходе полимеризации обычно применяют относительно высокие концентрации ОПЦ-агента и инициатора, но и при переходе к обычным условиям (т.е. при тех концентрациях компонентов, которые используют для практического проведения полимеризации) описанные выше кинетические закономерности также сохраняются: при образовании стабильных радикальных интермедиатов на кинетических кривых наблюдается индукционный период, продолжительность которого определяется условиями проведения полимеризации [37, 83, 94].

После установления стационарной концентрации Int-2 и макрорадикалов скорость ОПЦ-полимеризации часто понижается по сравнению со скоростью классической радикальной полимеризации при той же текущей концентрации инициатора; этот эффект выражен тем сильнее, чем выше концентрация ОПЦ-агента и ниже темпе-

ратура [83]. Данное явление можно объяснить только появлением новых реакций, выводящих макрорадикалы из процесса, например, реакций обрыва, в которых участвуют радикальные интермедиаты. Если считать, что установилась квазистационарная концентрация интермедиатов и радикалов роста (т.е. медленная фрагментация интермедиатов уже не играет роли), весь исходный ОПЦ-агент превратился в полимерный ОПЦ-агент, в системе протекают оба типа реакций обрыва интермедиатов – перекрестный (на макро-радикалах) и квадратичный (друг с другом), то скорость ОПЦ-полимеризации определяется выражением, впервые выведенным в работе [35]:

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 2\frac{k'_t}{k_t} K[\text{ОПЦ}] + \frac{k''_t}{k_t} K^2[\text{ОПЦ}]^2,$$

где K – константа основного равновесия, k'_t – константа скорости перекрестного обрыва интермедиатов, k''_t – константа скорости квадратичного обрыва интермедиатов, k_t – константа скорости квадратичного обрыва макро-радикалов.

Многие авторы, предполагая возможность перекрестного обрыва интермедиатов, пренебрегают реакцией квадратичного обрыва радикальных интермедиатов [20]. Однако этот вид обрыва может играть заметную кинетическую роль при высоких концентрациях ОПЦ-агента даже в тех системах, в которых образуются нестабильные радикальные интермедиаты (при полимеризации метакриловых мономеров) [76].

Реакции обрыва с участием интермедиатов играют важную кинетическую роль и в полимеризации относительно неактивных мономеров – винилацетата, N-винилпирролидона [85, 95, 96]. В таком случае активный радикал роста легко вступает в реакцию с ОПЦ-агентом с образованием стабильного радикального интермедиата; последний гибнет по перекрестному или квадратичному механизму.

Итак, в большинстве случаев введение ОПЦ-агента приводит к общему замедлению полимеризации, которое предсказать априори пока не представляется возможным. Кинетический анализ только косвенно подтверждает возможность протекания реакций обрыва с участием интермедиатов. Напрямую в полимере надежно обнаружить их продукты не удастся, и для доказательства их существования используются различные модельные эксперименты (нагревание избытка полимера с радикальным инициатором в инертном растворителе [76, 83], генерирование радикалов методом АТРР в присутствии полимерного ОПЦ-агента и инертного растворителя [34, 36, 83], изучение распада продуктов обрыва интермедиатов методом спиновой ловушки [83]). При этом специально создаются условия для генери-

рования высокой концентрации интермедиатов (высокая концентрация ОПЦ-агента и инициатора и невысокая температура), когда реакции обрыва с участием интермедиатов должны протекать наиболее эффективно, и анализируются молекулярно-массовые и структурные характеристики макромолекул. Существенно, что в приведенных экспериментах необходимо получать исключительно олигомерные продукты, которые можно анализировать масс-спектроскопическими методами (ESI MS) в достаточно мягких условиях [97].

Ряд экспериментальных данных подтверждает обратимость реакций обрыва с участием интермедиатов [41, 83, 94]. К ним относится, во-первых, длительное существование радикальных интермедиатов в условиях прекращения иницирования полимеризации (после 10–12 периодов полураспада инициатора) при повышенных температурах, но в условиях отсутствия фонового иницирования. Во-вторых, изучение термостабильности продуктов низкотемпературной радиационной ОПЦ-полимеризации как напрямую методом ЭПР, так и с помощью спиновых ловушек.

Несмотря на отсутствие информации о значении констант специфических элементарных стадий ОПЦ-процесса, еще в начале 2000-х гг. были предприняты попытки кинетического моделирования ОПЦ-полимеризации (обработка кинетических данных полимеризации и молекулярно-массового распределения образующихся полимеров) численными методами в рамках выбранной модельной кинетической схемы [21, 33, 39, 80, 98, 99]. Существенным недостатком такого подхода является очевидная зависимость результатов вычислений от принятых модельных допущений. Из-за большого числа параметров, подбираемых в процессе аппроксимации, расхождение определяемых значений констант может достигать значительной величины.

Наиболее яркий пример – моделирование кинетики полимеризации стирола в присутствии кумилдितिобензоата [79]. Экспериментальные данные были обработаны с учетом различных допущений: в системе протекает необратимый перекрестный обрыв радикального интермедиата на радикале роста ($k'_t = k_t$, реакция (3a)); реакция обрыва интермедиатов в системе не протекает вовсе ($k'_t = 0$).

Значения константы скорости фрагментации интермедиата, полученные разными способами, заметно различаются: с учетом реакции обрыва интермедиатов она составляет примерно $1 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$, а в рамках теории медленной фрагментации ее величина равна $3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Оценка константы равновесия K для полимеризации МА в присутствии кумилдितिобензоата

в рамках описанных теорий также приводит к противоречивым результатам. При учете модели медленной фрагментации [79] рассчитанное значение K составляет 1×10^7 л/моль, в то время как при учете обрыва интермедиатов [35] получается 1.2×10^4 л/моль. Интересно, что концентрация радикальных интермедиатов, которая наблюдается в эксперименте, редко превышает 10^{-6} моль/л [35, 37, 41, 94], тогда как при проведении теоретических расчетов в рамках модели медленной фрагментации ее величина оценивается как 10^{-4} – 10^{-3} моль/л.

Аналогичное противоречие можно выявить при сравнении данных квантово-химических расчетов констант равновесия, констант скорости реакций присоединения и фрагментации для низкомолекулярных и олигомерных радикалов роста и ОПЦ-агентов, несущих стабилизирующие и уходящие группы различной природы и имеющих экспериментальных результатов [41]. Рассчитанные значения константы равновесия для ряда модельных реакций активных радикалов с ОПЦ-агентами при температурах 60–80°C весьма велики и лежат в диапазоне 10^6 – 10^7 л/моль, что хорошо согласуется с теорией медленной фрагментации, но противоречит экспериментальным данным [35].

Необходимо отметить, что результаты квантово-химических расчетов не зависят от выбранной модельной кинетической схемы и опираются только на основные законы квантовой механики, однако на вычисляемые величины оказывают значительное влияние математические упрощения, допускаемые при решении уравнения Шредингера, а также среда, в которой моделируется процесс.

Трудности кинетического моделирования обусловлены отсутствием систематических данных о значениях констант элементарных стадий ОПЦ-процесса; экспериментальные подходы к их определению начали разрабатываться лишь в последние годы [41, 82, 83, 91–93, 97].

Экспериментальные подходы к определению констант элементарных стадий полимеризации

Согласно требованиям ИЮПАК, в последние десятилетия для определения значений констант элементарных стадий полимеризации рекомендуется использовать метод пульс-лазерной полимеризации. Недавно этот метод был применен для определения константы присоединения радикала роста *n*-бутилакрилата к ОПЦ-агенту S,S'-бис-(2-метилпропионат)третиокарбонату [100]. После кратковременного однократного облучения реакционной смеси лазерным импульсом за гибелью образующихся радикалов роста и интермедиатов наблюдали с помощью ЭПР-спектро-

скопии. По мнению авторов, в этом случае следует рассматривать следующие реакции: рост цепи, присоединение активных радикалов к ОПЦ-агенту, распад интермедиата и гибель радикалов по реакции обрыва. Существенным достоинством метода является ограниченное число рассматриваемых элементарных реакций, в которых участвуют радикал роста, мономер и ОПЦ-агент; следовательно, количество определяемых кинетических параметров гораздо меньше, чем при анализе процесса полимеризации численными методами. Зная концентрацию интермедиатов, возникающих сразу после облучения системы, несложно оценить значение константы скорости реакции присоединения. Однако точно определить константу скорости фрагментации интермедиата в таком эксперименте возможно только, если точно известен механизм их исчезновения (наличие и тип реакции обрыва). При интерпретации полученных данных авторы рассматривают только те реакции, в которых участвует третий радикальный интермедиат (основное равновесие для симметричных третиокарбонатов), предполагая, что в системе за время облучения происходит быстрый переход от исходного к полимерному ОПЦ-агенту. Это, безусловно, вносит погрешность в значение константы скорости, поскольку маловероятно, что основное равновесие устанавливается настолько быстро.

Тем не менее, данная методология (с применением ОПЦ-агентов) нашла важное практическое применение для определения зависимости значения константы скорости реакции квадратичной гибели радикалов роста от длины цепи макрорадикалов в радикальной полимеризации и была успешно применена для ряда виниловых мономеров (стирола, (мет)акрилатов, винилацетата) [89, 91, 92, 101–103].

Недавно для исследования элементарных стадий ОПЦ-полимеризации (образования, фрагментации и обрыва радикальных интермедиатов) мы предложили экспериментальный подход, основанный на применении метода ЭПР с использованием спиновых ловушек – акцепторов активных радикалов [41, 82, 83, 94]. Ключевым элементом при исследовании кинетики и механизма радикальных реакций является возможность определения структуры и концентрации активных радикалов, принимающих участие в изучаемом процессе. В этом случае использование именно спиновых ловушек помогает расширить экспериментальные возможности исследования реакций активных радикалов и открыть доступ к изучению их природы и оценке кинетических констант элементарных реакций ОПЦ-полимеризации. Таким образом удалось исследовать кинетику и механизм элементарных реакций присоединения и фрагментации для ряда низко- и высокомолекулярных ОПЦ-агентов – дитиобензоатов и

триитокарбонатов на примере их модельной реакции с *трет*-бутильным радикалом и разработать методики количественного определения кинетических констант ОПЦ-процесса. Предложенную методологию эксперимента наши зарубежные коллеги подвергли тщательному критическому анализу и подтвердили ее применимость [84, 97, 100, 104]. Позже нам удалось разработать подход для оценки константы скорости распада продуктов обрыва радикальных интермедиатов [94].

Таким образом, базовые закономерности, необходимые для осуществления направленного синтеза макромолекул разной архитектуры методом ОПЦ-полимеризации, установлены в ходе многочисленных исследований. Дискуссии относительно роли побочных реакций обрыва интермедиатов и количественных значений констант элементарных стадий все еще продолжаются. Однако они никак не влияют на развитие и реализацию синтетических возможностей ОПЦ-процесса.

ОСОБЕННОСТИ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Количество публикаций, посвященных практической реализации возможностей ОПЦ-полимеризации, и разнообразие областей, в которых она может быть успешно применена, делают задачу всестороннего обзора накопленной информации не исполнимой. В связи с этим авторы неизбежно сделали выбор в пользу наиболее интересных и перспективных со своей точки зрения направлений развития ОПЦ-полимеризации в решении задач направленного синтеза полимеров заданного строения, остановившись на рассмотрении важных и дискуссионных проблем. Скрупулезное обобщение информации по ОПЦ-полимеризации за период с 1998 г. по начало 2012 г. читатель найдет в монографии [23] и обзорах [19, 58–60].

Из приведенного выше анализа механизма и особенностей ОПЦ-полимеризации видно, что она является крайне привлекательным методом для синтеза полимеров сложной архитектуры и микроструктуры цепи, предоставляя экспериментатору широкие возможности и не заставляя его менять комфортные условия проведения традиционной радикальной полимеризации. Области применения ОПЦ-полимеризации охватывают большую часть полимеризационной химии и касаются получения узкодисперсных гомо- и сополимеров (последние могут иметь статистическую, блочную и градиентную микроструктуру); линейных, звездообразных, трехмерных, сверхразветвленных, древообразных и т.д.; полимеров с различной функционализацией цепи [13, 29].

Но не все из названных структур вызывают равный интерес исследователей. В настоящем обзоре рассмотрены особенности синтеза сополимеров с различной микроструктурой цепи, а также некоторых сложных архитектур: звездообразной, гребнеобразной и других.

Выбор агента ОПЦ

Строго говоря, задача синтеза полимера с заданной архитектурой и микроструктурой цепи в условиях ОПЦ полимеризации сводится к проблеме правильного выбора агента ОПЦ. Частично этого мы уже коснулись выше, но теперь сформулируем основные правила, которые позволят избежать, по крайней мере явных ошибок. Количество коммерчески доступных агентов ОПЦ стремительно растет год от года [19, 58–60], что делает данную проблему все сложнее. Эффективность агента ОПЦ, как отмечалось, определяется строением R- и Z-групп, при этом необходимо руководствоваться следующими универсальными правилами:

- скорость присоединения растущих радикалов к связи C=S должна быть высокой;
- радикальные интермедиаты должны фрагментировать быстро, не создавая условий для протекания побочных реакций (в частности, их обрыва);
- интермедиат Int-1 (реакция (1)) должен преимущественно фрагментировать в сторону образования продукта с тиокарбонильным фрагментом, а не исходного радикала роста;
- уходящая группа R должна быть достаточно активной для реиницирования полимеризации.

Способность к быстрому реиницированию означает, что скорость присоединения радикала R' к мономеру должна быть не ниже скорости роста цепи. В противном случае будет наблюдаться существенное замедление полимеризации. Более того, медленное реиницирование увеличивает вероятность участия радикала R' в побочных реакциях рекомбинации с другими радикалами, присутствующими в системе, или взаимодействия с агентом ОПЦ. Предсказать активность R' в реиницировании позволяют накопленные данные по константам скоростей присоединения радикалов различного строения к виниловым мономерам и константам скоростей роста цепи, значения которых при 60°C для самых распространенных пар радикал–мономер указаны в работе [84]. Основываясь на приведенных величинах, можно заключить, например, что 2-цианизопропильный и кумильный радикалы эффективны в реиницировании полимеризации стирола и метакрилатов, и не эффективны для акрилатов, акрилонитрила и винилацетата. Кроме того, бензильный радикал – неудачный выбор для уходя-

шей группы R при полимеризации ВА, что нами и наблюдалось при его полимеризации в присутствии БТК [78], и удачный при полимеризации стирола, акрилатов и АН [46–49, 51, 56, 95, 96]. Цианметильный радикал эффективен в реиницировании полимеризации всех указанных мономеров, но является плохой уходящей группой по сравнению с третичными радикалами.

Эти же соображения должны учитываться и при выборе инициатора при проведении ОПЦ-полимеризации: радикалы, образующиеся при его распаде, должны быстрее присоединяться к мономеру, чем растущие радикалы, и быть лучшей уходящей группой по сравнению с макрорадикалами. В противном случае велика вероятность образования агента ОПЦ с уходящими группами—радикалами, образовавшимися при распаде инициатора, а также протекания побочных реакций, что может приводить к замедлению реакции, понижению эффективности инициирования, ухудшению контроля ММ.

Качество контроля в присутствии данного агента ОПЦ напрямую определяется природой стабилизирующей группы Z. Несмотря на то, что практически любой способный к радикальной полимеризации мономер может давать узкодисперсный полимер с контролируемой ММ в условиях ОПЦ-полимеризации, не существует универсальных агентов ОПЦ одинаково эффективных для всех мономеров. В связи с этим мономеры в ОПЦ-полимеризации принято делить на две группы: активные и неактивные (“более и менее активированные” в англоязычной литературе) [17]. Первые: (мет)акрилаты, (мет)акриламиды, стирол и т.п. Для них эффективными являются агенты ОПЦ с высокими константами передачи цепи — дитиоэфиры и тритиокарбонаты. Однако в присутствии ОПЦ-агентов, эффективных для полимеризации названных мономеров, полимеризация неактивных мономеров (винилацетат, виниламиды) будет ингибироваться или сильно замедляться. Для них подходят ОПЦ-агенты с тиокарбонильной группой, обогащенной электронной плотностью за счет сопряжения с неподеленной электронной парой гетероатома группы Z. Такими агентами являются ксантаты и дитиокарбаматы ($Z = OR$ и NR_2). В свою очередь они неэффективны в полимеризации активных мономеров [19, 58–60, 105, 106]. Сделать их эффективнее по отношению к таким мономерам можно, введя в структуру электроноакцепторные заместители, желателен присоединенные непосредственно к гетероатому группы Z [17, 31, 107]. Примером могут служить N,N-диарилдитиокарбаматы, которые характеризуются удовлетворительным контролем при полимеризации обеих групп мономеров [108–112]. N-арил и N-пиридилдитиокарбаматы, используемые обычно в качестве переключаемых ОПЦ-агентов, также по-

казали удовлетворительный контроль в основной форме по отношению к обеим группам мономеров [113].

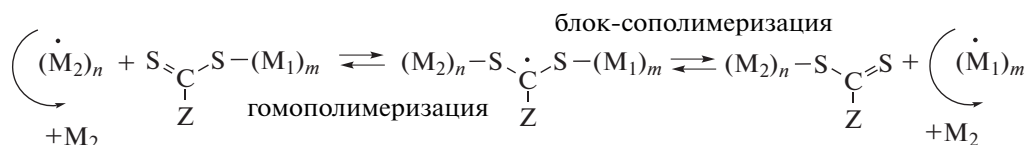
Таким образом, основываясь на многочисленных примерах, можно вывести простое правило: увеличение электронодонорной способности Z-группы делает ОПЦ-агент более эффективным по отношению к неактивным мономерам, а электроноакцепторной — к активным. На этом базируются все рекомендации по выбору ОПЦ-агента для полимеризации данного мономера, приводимые в различных источниках [19, 58–60].

Прием, основанный на предварительном получении макроОПЦ-агента в присутствии избытка не слишком эффективного передатчика цепи и дальнейшее использование его в полимеризации этого же мономера, уже был описан выше [76].

Задача выбора усложняется, когда речь идет о совместной полимеризации мономеров, по отношению к которым один и тот же ОПЦ-агент может проявлять разную эффективность. Этот вопрос мы подробнее будем обсуждать ниже. Заметим лишь, что ключевой фактор — активность мономеров и состав мономерной смеси, обуславливающие нахождение на конце радикала роста того мономера, для которого ОПЦ-агент является эффективным.

Синтез блок-сополимеров

Общие принципы. Из всего разнообразия структур наибольшее внимание привлекают возможности синтеза блок-сополимеров, в условиях ОПЦ впервые описанного в 1999 г. [114]. Поскольку в результате проведения ОПЦ-полимеризации образуются полимеры — высокомолекулярные агенты ОПЦ, полимеризация другого мономера в их присутствии приводит к получению диблок-сополимеров (в случае монофункциональных ди- и тритиоэфиров, ксантатов и дитиокарбаматов) и триблок-сополимеров (в случае бифункциональных, например, симметричных тритиокарбонатов), схема и особенности которой подробно описаны в работе [23]. Есть общие правила, о которых следует помнить, когда ведется синтез блок-сополимера. Первым должен быть синтезирован полимер с более легко уходящей группой, так как, в противном случае, при фрагментации радикальных интермедиатов в активном состоянии будут преимущественно отрываться макрорадикалы, образованные из звеньев второго мономера, и основным направлением реакции окажется гомополимеризация второго мономера:



Если заранее трудно сделать вывод в пользу очередности проведения полимеризации с мономерами M_1 и M_2 , ее следует установить экспериментально: получение широкого или полимодального ММР свидетельствует о неправильном выборе порядка введения мономеров в реакцию. Ярким примером является блок-сополимеризация стирола и ММА в присутствии дитиоацетатов [23]. В ходе полимеризации стирола 50%-ное превращение ПММА с концевой дитиоацетатной группой происходит при конверсии стирола ~0.2%, тогда как в обратной ситуации половина ПС с дитиоацетатной группой расходуется при конверсии ММА ~57%. Очевиден выбор ММА в качестве первого мономера.

Таким образом, быстрое расходование исходного полимерного ОПЦ-агента — это необходимое условие для успешного образования блок-сополимеров.

Причиной неудачи в получении узкодисперсного блок-сополимера может быть также ошибка в выборе условий полимеризации первого мономера. Например, избыточная концентрация инициатора приводит к образованию достаточно большого числа “мертвых” цепей, не принимающих впоследствии участия в образовании блок-сополимера; их количество должно быть минимизировано. В идеальном случае, при отсутствии “мертвых” цепей, ММ блок-сополимера линейно увеличивается с конверсией и может быть определена по уравнению (I). Кроме того, как обычно, следует обращать внимание на возможность побочных реакций, способных существенно изменить схему превращений.

Дальнейшее наращивание цепи может привести к получению триблок-сополимеров. Если очередной этап полимеризации проводится с новым (третьим) мономером, то будет получен блок-сополимер А–В–С (например, триблок сополимер этиленоксида, N-акрилоилглицинамида и N-изопропилакриламида [115]), если снова с первым, то блок-сополимер А–В–А.

Упростить задачу и уже на второй стадии получить триблок-сополимер А–В–А можно, используя в качестве ОПЦ-агента тритиокарбонат с двумя одинаковыми уходящими группами R. При этом мономер, вводимый в полимеризацию на второй стадии, образует внутренний блок (при условии, конечно, что рост цепи идет по обе стороны от тритиокарбонатного фрагмента, см. выше). Таким способом были получены тройные

сополимеры А–В–А стирола и *n*-бутилакрилата [32, 114], стирола и 4-винилпиридина [116], стирола и малеинового ангидрида [117], полиэтиленгликольметакрилата и стирола [118], дициклогексилитаконата и стирола [119]. При условии симметричности полимера А на первой стадии легко (автоматически) образуются тройные сополимеры А–В–А с блоками А равной длины в отличие от трехстадийного синтеза, где обеспечение этого условия требует больших усилий на последней стадии.

Третий, наименее интересный с практической точки зрения способ синтеза триблок-сополимера — использование бифункционального агента ОПЦ [120, 121], у которого функциональные фрагменты соединены с каким-либо спейсером через группы Z или R.

Для всех описанных выше способов синтеза блок сополимеров возможна реализация двух различных практических подходов: с выделением продукта на каждой стадии и так называемая оперот технология, когда новая порция мономера и инициатора добавляются непосредственно в реакционную массу, полученную на предыдущей стадии, и продолжают синтез. Особенность второго подхода — неизбежное появление некоторой переходной области с градиентной или статистической микроструктурой, поскольку 100%-ная конверсия мономера практически недостижима. Длина такого отрезка цепи зависит, естественно, от остаточной концентрации непрореагировавшего на первой стадии мономера и от соотношения активностей сомономеров. Иногда эти структуры называют квазиблочными [122].

Синтез блок-сополимеров методами “click” химии. Все сказанное относится к синтезу блок-сополимеров либо только из активных мономеров, либо только из неактивных. Совместить в структуре полимера блоки из мономеров, принадлежащих к различным группам, удается только в редких случаях, о чем было сказано выше, причем сама возможность не означает хорошего контроля ММ и узкого ММР продукта [123].

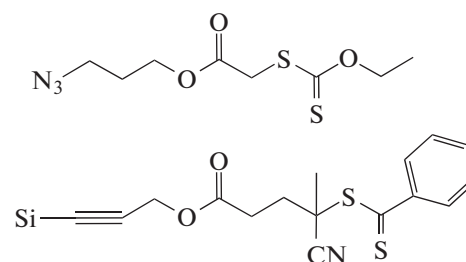
Одним из способов синтеза блок-сополимеров, не зависящим от активности мономеров, является использование неизбежной функционализации полимеров, получающихся в ОПЦ-полимеризации [124], с одной стороны, за счет наличия в них тиокарбонильных реакционноспособных групп, с другой стороны — концевых групп, соответствующих строению уходящей

группы R исходного агента ОПЦ и содержащихся в большинстве макромолекул полимера, причем в тем большей их доле, чем выше соотношение начальной концентрации агента ОПЦ и инициатора.

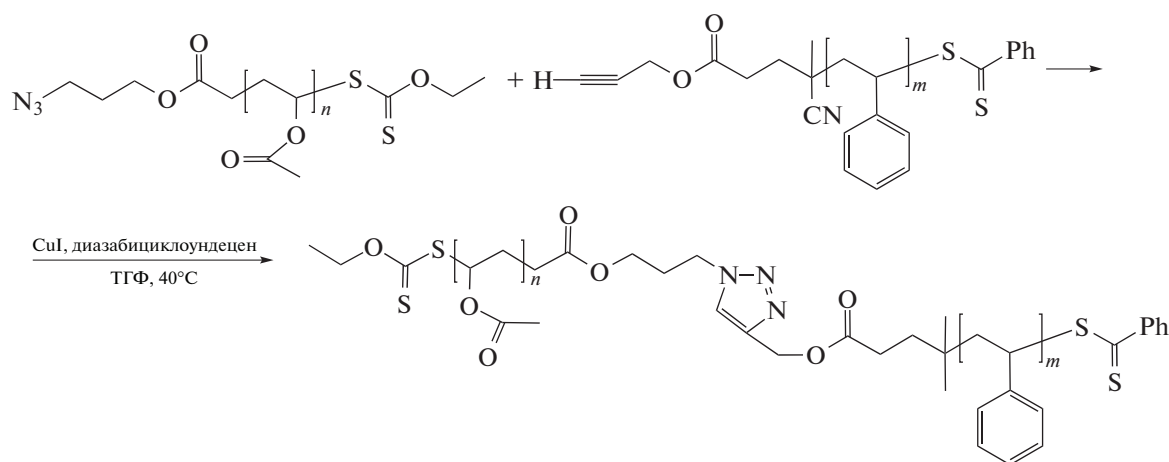
Использовать приемы “click” химии (напомним, что под этим термином подразумевается класс химических реакций, характеризующихся высоким выходом, модульным построением продукта и стереоспецифичностью [125, 126]) в контролируемой радикальной полимеризации для построения блок сополимеров впервые начали применительно к полимеризации с переносом атома, в которой полученные полимеры легко подвергаются дальнейшей функционализации по концевому атому галогена, чаще всего брома [127].

Позже было предложено перенести данный принцип и на полимеры, получающиеся ОПЦ-полимеризацией [128], для чего были разработа-

ны агенты ОПЦ, имеющие в уходящей группе R азидную и ацетиленовую функции [129]:



Это расширяет возможности получения блок-сополимеров из неактивных и активных мономеров, поскольку первые хорошо полимеризуются в присутствии ксантатов, а вторые – дитиоэфиров. Полученные таким способом разнообразные гомополимеры можно легко объединить в блок-сополимер независимо от соотношения активностей образующих их мономеров. В цитируемой работе так были получены узкодисперсные образцы ПС и ПВА, которые реакцией циклоприсоединения, катализируемой медью, были объединены в блок-сополимеры:



Наблюдавшееся некоторое уширение ММР объясняется тем, что в подобных синтезах очень сложно выдержать строго эквимольное соотношение гомополимеров. Аналогичная схема была использована для синтеза блок-сополимеров ПС и ПВА, содержащих между блоками азобензольный фрагмент Ph–N=N–Ph [130].

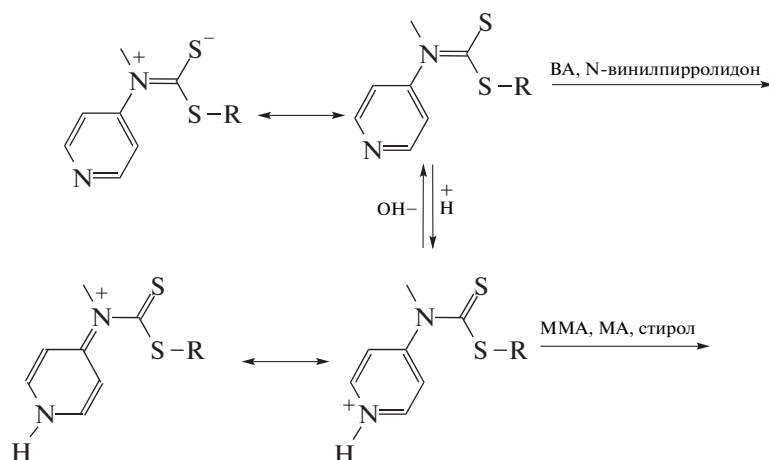
Другое применение реакций “click” химии основано на реакционной способности тиокарбонильных групп, которые могут вступать во взаимодействие по реакции Дильса–Альдера [4+2] циклоприсоединения с диенами (однако только для тиокарбонильных групп с пониженной плотностью электронного облака, т.е. имеющих электроноакцепторную стабилизирующую группу Z)

[131–133]. Кроме того, Z группа может быть легко трансформирована в тиольную, например, взаимодействием с алифатическими аминами. Широкая гамма возможных взаимодействий полученных таким образом функционализированных полимеров R–P_n–SH, приводящих к получению блок-сополимеров, приведена в обзоре [122].

“Переключаемые” агенты ОПЦ для синтеза блок-сополимеров. Один из последних приемов, примененный для решения проблемы синтеза блок-сополимеров на основе активных и неактивных мономеров – “переключение” тиокарбонилтио-группы [134–137], успехи которого обобщены в обзоре [138].

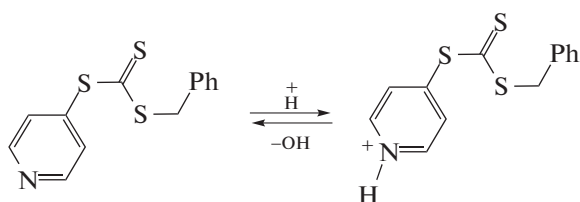
Метод основан на применении в качестве ОПЦ-агентов N-4-пиридинил-N-метилдителиокарбаматов, легко переходящих из кислотной в основ-

ную форму. Причем в первой они обеспечивают хороший контроль при полимеризации активных мономеров, а в основной – неактивных:



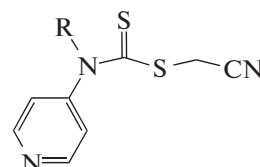
Это, пожалуй, на сегодняшний день самый прямой и эффективный путь синтеза блок-сополимеров из сильно разноактивных мономеров. С помощью таких “переключаемых” ОПЦ-агентов были синтезированы блок-сополимеры ПММА–блок–ПВА [134], ПМА–блок–П(N-винилкарбазол) [134], ПС–блок–ПВА [135]. Было показано, что блок более активного мономера должен быть синтезирован первым, поскольку макрорадикал менее активного мономера является плохой уходящей группой, а полимерный ОПЦ-агент соответственно характеризуется низким значением константы передачи цепи при полимеризации более активного мономера. В случае синтеза ПС–блок–ПВА наблюдалось замедление процесса и понижение предельной конверсии при обычных для ОПЦ-полимеризации соотношениях инициатор : ОПЦ-агент. Этого удалось избежать применив непривычно высокую концентрацию инициатора (1 : 2 по отношению к ОПЦ-агенту) и используя ВА с небольшой добавкой МА, которая быстро изменяла концевое звено растущих радикалов на МА и позволяла избежать описанной проблемы. В результате получались тройные сополимеры ПС–блок–П(МА–град–ВА)–блок–ПВА с хорошим выходом.

Интересно отметить, что авторы [139] исследовали соответствующие формы сходного по строению тритиокарбоната на эффективность по отношению к разноактивным мономерам:



Обе формы обеспечивают хороший контроль только при полимеризации активных мономеров.

Также в качестве переключаемых агентов ОПЦ могут использоваться N-арил-N-пиридилдителиокарбаматы [113]. Идея заключается в увеличении электроноакцепторной способности заместителей при азоте дителиокарбамата заменой обычно использовавшейся метильной группы на арильную или пиридинильную:



(R = 4-MeOPh, Ph, 4-FPh, 4-пиридил, 4-NCPh).

В протонированной форме их эффективность приближается к дитиоэфирам и тритиокарбонатам при полимеризации МА. Исследование влияния природы R на активность данных агентов ОПЦ [137] в полимеризации N-винилпирролидона показало, что наибольшей эффективностью обладает 4-метоксифенильный ОПЦ-агент. Контроль ММ фактически отсутствовал в присутствии 4-пиридинильного и 4-цианопиридинильного агентов и был удовлетворителен для остальных дителиокарбаматов.

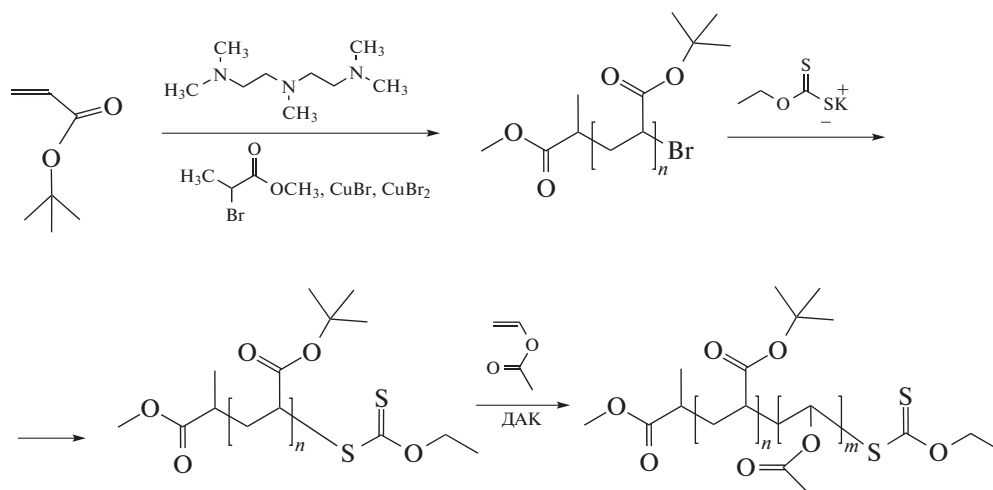
В работе [140] предлагается переключаемый дителиокарбамат для проведения ОПЦ-полимеризации в водных растворах. С его помощью авторами были получены образцы поли-N,N-диметилакриламида (активного мономера), на которых затем синтезированы узкодисперсные с унимодальным ММР блок-сополимеры с неак-

тивными мономерами: N-винилкарбазолом, ВА и N-винилпирролидоном.

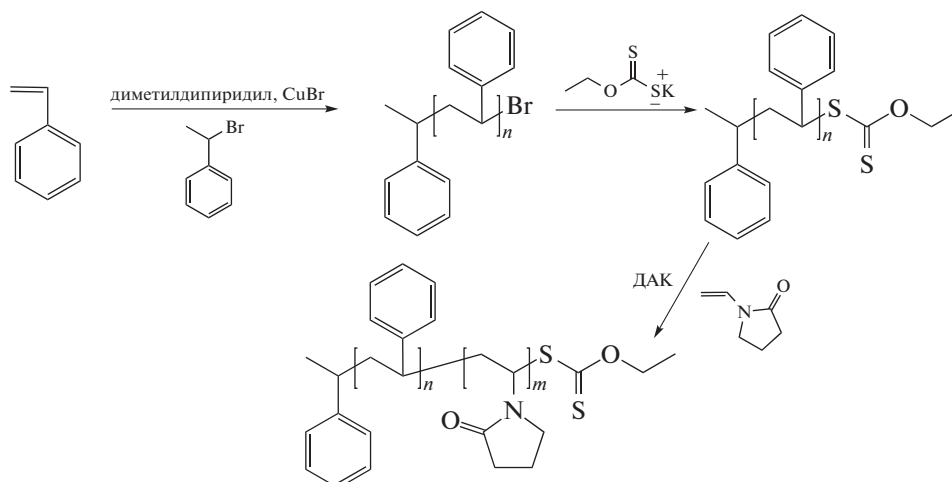
Другие приемы синтеза блок-сополимеров из разноактивных мономеров. Одним из таких вариантов является совмещение полимеризации с переносом атома с ОПЦ-полимеризацией. Вначале получают блок активного мономера в полимери-

зации с переносом атома с последующим преобразованием конечного атома брома в ксантатную группу и затем проводят ОПЦ-полимеризацию неактивного мономера.

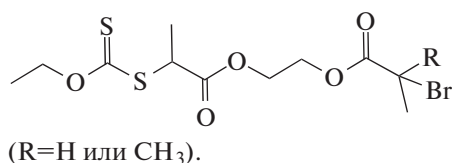
Данным способом были синтезированы блок-сополимеры поли(*tert*-бутилакрилат)-блок-ПВА [141] по схеме



Другой пример той же стратегии синтеза – получение блок-сополимера стирола с N-винилпирролидоном [142]:



Бромоксантатные инициаторы позволяют проводить полимеризацию с переносом атома и ОПЦ-полимеризацию, последовательно используя каждую функцию, как это было осуществлено [143], например, при синтезе блок сополимеров ВА и МА, ММА и стирола на основе следующего соединения:



Ксантатная группа выполняла функцию ОПЦ-агента при полимеризации ВА, а конечной атом брома выступал в роли инициатора при проведении полимеризации с переносом атома с участием МА, ММА и стирола. Интересно отметить, что в случае МА не имело значения, в какой последовательности осуществлять синтез, тогда как для ММА и стирола стадия ОПЦ-полимеризации должна быть первой. Этому есть две причины. Во-первых, подвижный атом брома на конце ПММА и ПС цепей достаточно активен в передаче цепи на него активных радикалов ВА. Во-вторых, полимеризация ММА и стирола с переносом атома неизбежно затрагивает ксантатную группу,

что приводит к изменению природы уходящей группы, ухудшающему в дальнейшем контроль. Последовательное проведение двух указанных типов полимеризации позволило получить блок-сополимеры с коэффициентом полидисперсности $1.15 \leq M_w/M_n \leq 1.24$.

Похожие на описанные выше галогенсодержащие ксантатные инифертеры были использованы для получения блок сополимеров ВА и стирола [144]. Примечательно, что в случае хлорпроизводного хороший контроль ММ наблюдался при образовании обоих блоков при проведении сначала ОПЦ полимеризации ВА, а затем полимеризации стирола с переносом атома. Применение бромпроизводного всегда сопровождалось побочными реакциями.

В работе [145] описан пример конкурентного процесса, в котором использована способность дитиоэфиров выступать в роли псевдогалогенных инициаторов полимеризации с переносом атома в присутствии типичных для этого процесса катализаторов — комплексов меди. В качестве исходного полимера для синтеза блок-сополимера ММА и стирола брали ПММА с дитиобензоатной концевой группой. Блок стирола был наращен полимеризацией с переносом атома, в которую стирол вступал более активно по сравнению с ОПЦ-процессом, что позволило получить блок-сополимер ПММА–блок–ПС с унимодальным ММР и $M_w/M_n = 1.20$. В то же время формирование блока ПС стандартной ОПЦ полимеризацией привело к появлению низкомолекулярной фракции и уширению кривых ММР ($M_w/M_n = 1.32$). Хотя описанный пример не относится к случаю синтеза блок-сополимеров из активных и неактивных мономеров, он показывает потенциал такого подхода: в случае затрудненной ОПЦ-полимеризации неактивного мономера превалирование механизма с переносом атома может позволить получить блок-сополимеры в условиях хорошего контроля ММ.

Синтез мультиблок-сополимеров. К синтезу мультиблок-сополимеров существует три принципиальных подхода: последовательно проводимая полимеризация нескольких мономеров, использование приемов “click” химии и применение мультифункциональных агентов ОПЦ.

Первый подход ничем не отличается от синтеза ди- и триблок-сополимеров, описанного выше. При правильном выборе агента ОПЦ (моно- или бифункционального) и выполнении условий, сводящих к минимуму образование “мертвых” цепей, таким способом удается получить композиционно однородные, узкодисперсные сополимеры с четко заданной структурой блоков [56, 146–150]. В случае применения one-pot технологии стоит помнить о псевдоблочности полу-

чаемых структур из-за наличия переходных областей (см. выше). Однако в работах S. Perrier и со-трудников методология one-pot синтеза разработана таким образом, что позволила получать узкодисперсные образцы, содержащие до 20 блоков [151–154].

Второй способ обычно заключается в поликонденсации телехелатных полимеров, содержащих соответствующие концевые функциональные группы, с вытекающими отсюда недостатками: неэффективным контролем молекулярно-массовых характеристик продукта, композиционной неоднородностью и нерегулярностью блочной структуры [155–157].

И, наконец, третья стратегия синтеза мультиблок-сополимеров состоит в использовании мультифункциональных агентов ОПЦ. Применяя их, всего лишь за две стадии можно получить количество блоков, равное удвоенному числу функций исходного ОПЦ-агента. Однако в подобных синтезах возникают сложности, связанные с разной реакционной способностью функций в составе агента (например, длина блоков в середине молекулы оказывается больше, чем ближе к концам [158]), с возможностью миграции активного центра в ходе реакции и т.п., приводящие к ухудшению контроля молекулярно-массовых характеристик и даже к непредсказуемому числу блоков в конечном продукте. Удачные примеры синтезов таких мультиблок-сополимеров $(AB)_n$ можно найти в литературе [158–171]. Математическое моделирование условий идеального осуществления синтеза с мультифункциональными агентами ОПЦ проведено в работе [172].

Самоорганизация блок-сополимеров в ходе синтеза. ОПЦ-процесс позволяет не только осуществлять контролируемый синтез блок-сополимеров различной архитектуры, но и “собирать” формирующиеся блок-сополимеры в наноразмерные надмолекулярные объекты заданной морфологии [173–177]. Например, при образовании амфифильного блок-сополимера в растворителе, селективном по отношению к одному из блоков, может происходить его самосборка в мицеллярные агрегаты [173, 178, 179]. Такой процесс, называемый “самоорганизация, индуцированная полимеризацией”, обычно начинается в гомогенных условиях и сопровождается переходом к гетерофазной полимеризации при достижении критической длины “растущего” блока. Стабильность образующейся дисперсии и морфология частиц, а также качество контроля молекулярно-массовых характеристик блок-сополимера определяются множеством факторов: химической природой мономеров, термодинамическим качеством растворителя, стабилизирующей способностью блоков, соотношением кон-

центраций компонентов и длины гидрофобного и гидрофильного блоков и т.д. [173].

Другой вариант, в котором блок-сополимеры формируют при синтезе структурированные дисперсии частиц, реализуется в условиях безэмульгаторной эмульсионной полимеризации. Здесь используется полимерный прекурсор, обычно гидрофильный полимер, который стабилизирует образующиеся полимерно-мономерные частицы (выполняет функцию ПАВ) и инициирует образование блок-сополимера при полимеризации гидрофобного мономера (является полимерным ОПЦ-агентом) [179–190]. При этом в качестве ОПЦ-агентов чаще применяют несимметричные тритиокарбонаты $R-SC(=S)S-R'$, и в результате синтеза образуется вначале гидрофильный прекурсор $A_n-SC(=S)S-R'$ (полиэтиленоксид, ПМАК и ее сополимеры с гидрофильными сомономерами, ПАК, полистиролсульфоновая кислота или ее натриевая соль и т.д.), а затем амфифильный диблок-сополимер $A_n-B_m-SC(=S)S-R'$ [182–187]. Симметричные тритиокарбонаты $R-SC(=S)S-R$, которые позволяют в две стадии получить амфифильные триблок-сополимеры $A_n-B_m-SC(=S)S-B_m-A_n$, ранее практически не применялись для синтеза амфифильных блок-сополимеров в эмульсионной полимеризации. В последние годы ситуация стала изменяться и начались систематические исследования гидрофильных прекурсоров с тритиокарбонатной группой внутри цепи [188–190].

Первые успехи в этой области ограничивались главным образом синтезом диблок-сополимеров со степенью полимеризации гидрофобного блока не более 50–100 и узким ММР [179–181]. Повысить длину гидрофобного блока с сохранением контроля ММ удалось в недавних работах L. Vou-teiller с соавторами [186, 187], в которых модифицировали условия проведения безэмульгаторной полимеризации и осаждением водной дисперсии на подложку впервые получили наноструктурированную пленку с гексагонально упакованными сферическими частицами типа “пчелиные соты”. Это открывает перспективы для использования таких систем для создания нано- и микроструктурированных материалов, например пленок с перколирующей разветвленной системой гидрофильных каналов и мембран на их основе.

Сополимеризация в условиях обратимой передачи цепи

ОПЦ-полимеризация широко применяется для синтеза сополимеров. Мы рассматриваем данный вопрос отдельно от синтеза блок-сополимеров, представляющего собой в сущности гомополимеризацию каждого нового мономера в присутствии полимерного ОПЦ-агента, полученного

на предыдущей стадии, за исключением начального этапа синтеза, происходящего в присутствии низкомолекулярного агента ОПЦ. Лишь при одновременной загрузке разных по строению и реакционной способности мономеров проявляются новые возможности и обнаруживаются новые закономерности, связанные напрямую с механизмом ОПЦ-полимеризации.

Непростая, и во многом до сих пор спорная кинетическая схема этого процесса, становится еще сложнее, когда в полимеризации участвуют два (или более) разноактивных мономера. В исходном равновесии (реакция (1)) следует рассматривать набор констант скоростей реакций присоединения и фрагментации с учетом природы концевых звена макрорадикала. В основном равновесии (реакция (2)) строением концевых (в ряде случаев и предконцевых) звена растущего радикала будет определяться как скорость его присоединения к полимерному ОПЦ-агенту, так и скорость фрагментации радикального интермедиата. Причем на ранних стадиях полимеризации, когда длина цепей мала, скорость всех элементарных стадий может существенно от нее зависеть. Понятно, что строгое описание такой сложной системы, особенно в условиях отсутствия значений большинства кинетических констант, становится непосильной задачей.

Кроме того, в грубом, но часто достаточном для практических целей, приближении можно считать, что для сополимеризации в условиях ОПЦ характерны те же закономерности, что и для традиционной радикальной сополимеризации: рост цепи происходит, когда макрорадикал находится в активном состоянии и вероятность вхождения каждого мономера в цепь определяется его относительной активностью, а значит, состав сополимера и распределение различных последовательностей мономерных звеньев в полимерной цепи будет такими же, как и в обычном процессе. Действительно, константы сополимеризации, определенные нами для пар мономеров стирол-*n*-бутилакрилат, *N*-винилсукцинимид-*n*-бутилакрилат и ВА-*n*-бутилакрилат в условиях ОПЦ-полимеризации мало отличаются от найденных при изучении классического процесса [96, 191, 192]. Однако на ранних стадиях ОПЦ процесса различия в скоростях реинициирования уходящей группой R исходного ОПЦ-агента и присоединения растущих радикалов разной длины к тиокарбонильной связи могут быть столь значительны, что при малых конверсиях мономеров средний состав сополимеров может заметно отличаться от полученного в традиционной сополимеризации. В связи с этим к расчетам констант сополимеризации в условиях ОПЦ, сделанным на основе исходных данных, полученных на низких конверсиях, как принято в большинстве алгоритмов, следует относиться с осторожностью.

Впрочем, уже существуют способы привлечь внимание такие особенности ОПЦ-сополимеризации [23].

Выбор ОПЦ-агента. При проведении ОПЦ-сополимеризации естественно возникает вопрос о выборе эффективного ОПЦ-агента. Наиболее очевидно применение агента, активного в гомополимеризации обоих мономеров. В данном случае качественно безразлично, звено какого именно мономера находится на конце растущей цепи: в обоих случаях распад интермедиата Int-1 (реакция (1)) эффективен и приводит к образованию полимерного ОПЦ-агента. При этом независимо от состава мономерной смеси уже на ранних конверсиях следует ожидать образования узкодисперсного сополимера.

При сополимеризации пары мономеров, для одного из которых ОПЦ-агент эффективный, а для второго – мало- или неэффективный, “полезными” с точки зрения контролируемого синтеза будут только те реакции, в которых участвуют макрорадикалы P_n^* , содержащие на конце звено того мономера, для которого ОПЦ-агент эффективен. Чем ниже доля таких реакций, тем больше длина “ступеньки”, на которую прирастает цепь сополимера между двумя эффективными актами обратимой передачи цепи. В результате должно происходить понижение общей эффективности ОПЦ-агента по сравнению с гомополимеризацией первого мономера, но развитию процесса по “живому” механизму это помешать не может.

Важным моментом для реализации ОПЦ-процесса в случае, когда ОПЦ-агент эффективен только для одного мономера, является относительная активность мономеров в сополимеризации. Чем существеннее разница в константах сополимеризации мономеров и выше доля мономера, для которого ОПЦ-агент эффективен, тем больше вероятность его нахождения на конце цепи радикала роста и лучше контроль ММР сополимера. Приведенные соображения были реализованы на практике при исследовании ОПЦ-сополимеризации стирола и ММА под действием дитиобензоатов, винилацетата и бутилакрилата, N-винилпирролидона и бутилакрилата, 4-винилпиридина и *трет*-бутилакрилата под действием тритиокарбонатов [78, 96, 193, 194].

Относительная активность мономеров. Выше мы говорили о том, что в первом приближении относительная активность мономеров в ОПЦ-процессе не изменяется по сравнению с классической радикальной сополимеризацией. Однако это не всегда так. До сих пор практически не учитывался еще один важный фактор, влияющий на распределение последовательностей мономерных звеньев в цепях при осуществлении ОПЦ-сополимеризации. При установлении основного равновесия вероятности фрагментации ради-

кальных интермедиатов с образованием макрорадикалов, имеющих разные концевые звенья, не одинаковы. Это означает, что присутствие в системе обратимого передатчика цепи как бы перераспределяет макрорадикалы в сторону преимущественного присутствия в активном состоянии тех, чье отщепление от радикального интермедиата более вероятно. Такая “селекция” отсутствует в традиционной сополимеризации. В условиях, когда в активное состояние чаще переходит макрорадикал определенного типа (с заданным концевым звеном), состав сополимеров должен отличаться от состава, полученного в классическом процессе в тех же условиях и при тех же конверсиях мономеров, а значит, и величины относительных активностей мономеров, вычисленных на основании таких исходных данных, должны отличаться от известных. Это обстоятельство подробно рассмотрено в работе [195] на примере сравнения традиционной и ОПЦ-сополимеризации метоксиполиэтиленгликольметакрилатов с различной длиной заместителя ПЭГ при метакриловой кислоте. Авторы обнаружили, что в условиях ОПЦ-процесса изменение мгновенного состава сополимеров отличается от классической полимеризации, что сказывается на эффективных значениях констант сополимеризации, вычисленных для двух пар мономеров. При анализе полученных данных принято во внимание не только влияние агента ОПЦ на перераспределение концентраций растущих радикалов в реакционной смеси, но и диффузионные эффекты, по-разному проявляющиеся в обоих случаях: в традиционном процессе вязкость нарастает резко, на ранних стадиях полимеризации, тогда как в условиях ОПЦ-полимеризации ее увеличение происходит плавно.

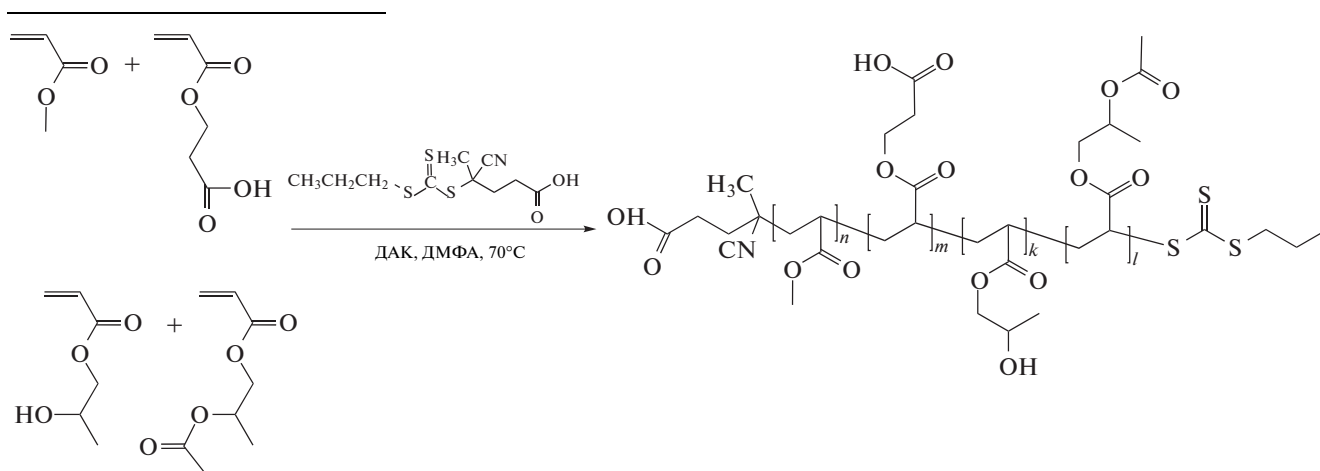
Другим фактором, который необходимо учитывать при реализации ОПЦ-сополимеризации, является эффект избирательной сольватации, наблюдающийся при полимеризации разнополярных мономеров в разных средах [196, 197]. В классической радикальной полимеризации, варьируя природу реакционной среды (полярность растворителя), удается изменять кажущуюся активность гидрофильного и гидрофобного сомономеров и, следовательно, синтезировать сополимеры разного состава из одной мономерной смеси [196–199]. Однако, получая возможность регулировать относительную активность мономеров, в условиях протекания реакций необратимого обрыва макрорадикалов невозможно решить проблему синтеза композиционно-однородных сополимеров. Естественно, что этого можно добиться в ходе полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Более того, используя гидрофильные или гидрофобные полимерные агенты контролируемой радикальной полимеризации в одном и том же растворителе, можно существенно изменить па-

раметры относительной активности мономеров в сополимеризации. Подобные примеры уже описаны в литературе [200, 201].

Таким образом, управляемый синтез сополимеров в условиях ОПЦ-полимеризации, как, впрочем, и других вариантов процессов с обратимой деактивацией цепи, подразумевает внимательное отношение к факторам, способным повлиять на относительную активность мономеров.

Градиентные сополимеры. Очевидно, что при ОПЦ-сополимеризации разноактивных мономеров не в азеотропных условиях образуются сополимеры с градиентной микроструктурой в отличие от традиционной схемы, в которой результатом является смесь макромолекул разного состава. Ключевой вопрос в таких синтезах — оценка изменения состава сополимера с конверсией и микроструктуры цепи (характера распре-

деления в ней мономерных звеньев). В бинарных системах эти параметры достаточно просто связаны с относительными активностями мономеров, и грубая оценка может быть сделана не сложными приемами. Динамика изменения текущих концентраций мономеров и состава сополимера в случае трех и более мономеров не так очевидна, поскольку вытекает из гораздо более сложного комплекса бинарных взаимодействий. Авторы работы [202] осуществили сополимеризацию сразу четырех акриловых мономеров: метилакрилата, 2-карбоксиэтилакрилата, 2-гидроксипропилакрилата и 2-ацетилпропилакрилата в присутствии 4-циано-4-[пропилсульфанилтиокарбонил]сульфанил]пентановой кислоты с целью получения полимера, близкого по свойствам к ацетатсукцинатгидроксипропилметилцеллюлозе:



Для предсказания мгновенного и брутто-составов сополимера авторы использовали модели Уоллинга–Бриггса и Скейста; результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Полученные данные имеют большую практическую ценность. Из кривых изменения мгновенного и брутто-составов сополимера авторы сделали вывод о незначительном их отклонении от состава исходной мономерной смеси до конверсии порядка 60%. Выделение полимера на этом этапе синтеза обеспечит его высокую композиционную однородность по длине цепи (конверсионная композиционная однородность в любом случае обеспечивается механизмом ОПЦ-полимеризации).

Однако авторы [203] пошли дальше и на основании данных предыдущей работы оценили долю различных последовательностей мономерных звеньев в полученных политетраакрилатах, рас считав диадный, триадный и тетраадный состав полимеров на базе значений констант сополимеризации для всех возможных пар использованных акрилатов. Это, пожалуй, единственный способ наиболее полного представления микро-

структуры цепи подобных полимеров, поскольку мы также разделяем пессимизм авторов [203] по поводу возможностей спектроскопии ЯМР в получении объективной информации о характере чередования мономерных звеньев в цепях таких сложных сополимеров, состоящих из разных, но близких по строению звеньев. В рассмотренной работе единственным упущением кажется отсутствие учета конверсионного дрейфа мономерного состава реакционной смеси. Для случая четырех близких по активности акрилатов и не на предельных конверсиях заметной ошибки не будет, однако в общем случае такое упрощение недопустимо.

В наших исследованиях мы предложили достаточно простой в реализации подход к детальной характеристике микроструктуры цепей сополимеров, получающихся в условиях обратимой передачи цепи [96, 191]. Суть подхода заключается в разбиении всего процесса на отдельные участки (полимеризационные инкременты) и периодическом мониторинге текущих концентраций компонентов реакционной смеси с помощью спек-

троскопии ЯМР. Совместно с данными по изменению ММ с ходом полимеризации (и определением положения тритиокарбонатной группы в цепи, в случае полимеризации в присутствии симметричных тритиокарбонатов) это позволяет сделать оценку строения цепей, максимально приближенную к реальному. Поскольку используемые в сополимеризации мономеров обычно значительно различаются по реакционной способности, в ОПЦ-полимеризации образуются градиентные микроstructures, где вероятность обнаружения звена того или иного мономера меняется от одного конца цепи к другому. При линейном росте ММ с конверсией, т.е. при соответствии схеме ОПЦ-полимеризации, расходование мономеров сопровождается эквивалентным ростом цепи. На каждом полимеризационном инкременте можно пренебречь конверсионным дрейфом текущих концентраций мономеров, так как он обычно охватывает небольшой диапазон конверсий, и оценить микроstructure цепи, пользуясь стандартными алгоритмами, учитывающими относительные активности мономеров. Данный алгоритм был апробирован на примере пар ВА–*n*-бутилакрилат и N-винилсукцинимид –*n*-бутилакрилат, для которых микроstructure была описана через вероятности образования триад на каждом участке цепи [96, 192].

В заключение заметим, что градиентные сополимеры, как и любые другие продукты ОПЦ-полимеризации, представляют собой по существу полимерные ОПЦ-агенты. Это позволяет получать либо еще более сложные градиентные структуры, где изменение состава происходит несколько раз в пределах одной цепи, а в случае ступенчатого проведения полимеризации образуются блок-сополимеры, содержащие градиентные фрагменты, с четко определенными молекулярными параметрами: ММ, длиной и количеством блоков. Перечисленные возможности ОПЦ-сополимеризации при простоте практической реализации делают ее фактически не имеющим конкуренции инструментом современного макромолекулярного дизайна.

Синтез сложных архитектур

Правильно выбрав или сконструировав агент ОПЦ, можно синтезировать полимеры с гораздо более сложной архитектурой цепи, чем линейные макромолекулы, о которых шла речь до сих пор. Этому посвящены подробные обзоры [124, 204]. Чаще всего технику ОПЦ-полимеризации используют для получения звездообразных структур и полимерных щеток.

Синтез звездообразных полимеров. Интерес к звездообразным полимерам вызван их необычными свойствами по сравнению с линейными

аналогами, и в наши дни активно продолжается поиск оптимальных путей их синтеза. Традиционно существуют два способа их получения: из лучей (“arm-first”) и из ядра (“core-first”). Наибольшие перспективы в прецизионном синтезе имеет второй вариант, подразделяющийся на R- и Z-подходы ввиду особенностей ОПЦ-полимеризации [205]. ОПЦ-агенты ковалентно связываются с ядром через Z- или R-группу; их количество определяет число лучей звезды. Рост цепи происходит на ядре в случае R-подхода (при этом тиокарбонилтио группа удаляется от ядра), и на лучах – Z-подхода.

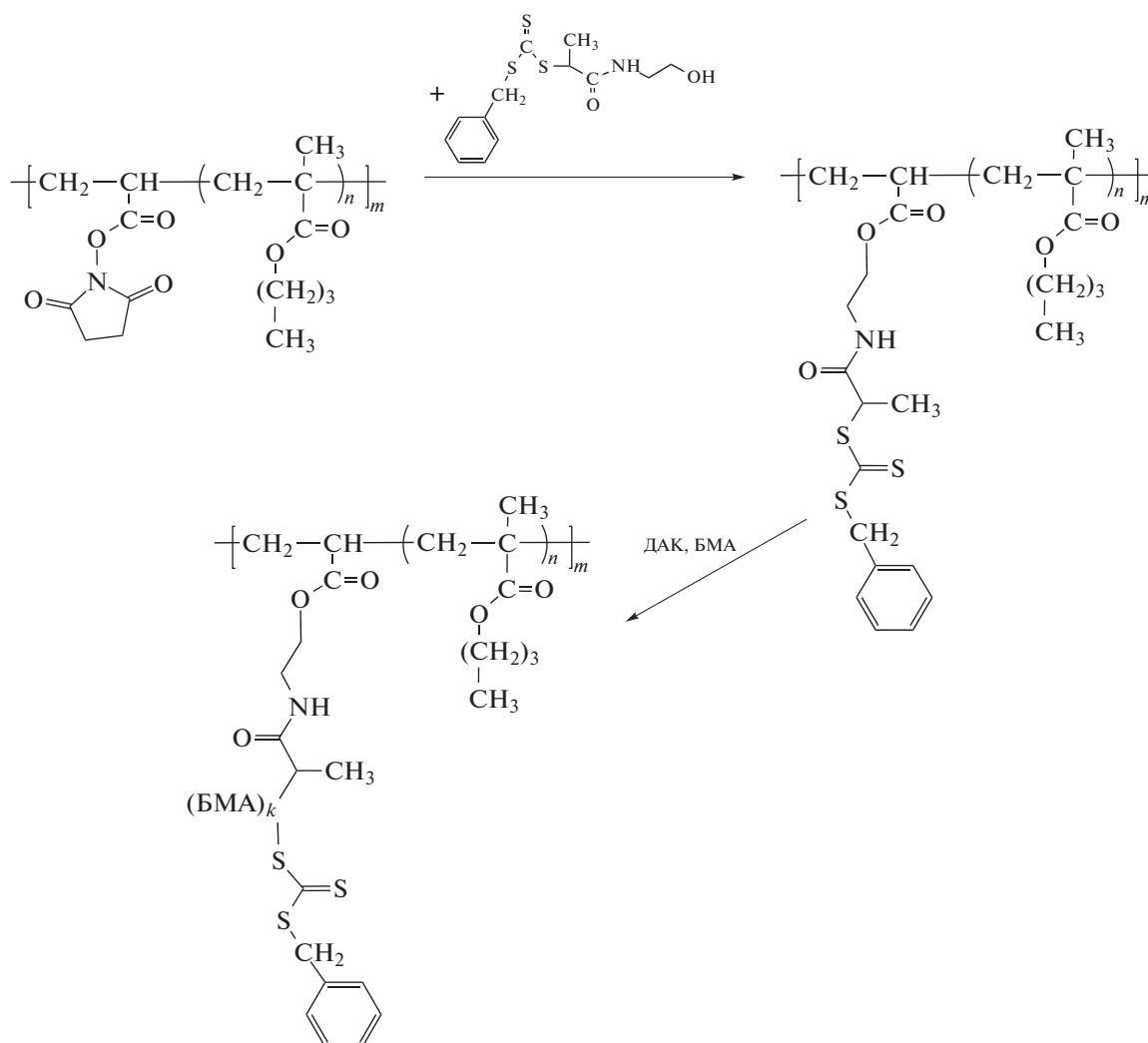
Недостатками R-подхода являются наличие побочных реакций, прежде всего образование линейного полимерного ОПЦ-агента, количество которого зависит от концентрации инициатора, и обрыв цепей за счет рекомбинации звездообразных радикалов, что четко проявляется в виде полимодального ММР. Несмотря на указанные недостатки в ряде случаев были получены узкодисперсные полимерные звезды с унимодальным ММР, примеры которых приведены в работе [23]. Предпосылками к удачному синтезу звезд таким способом является небольшое количество лучей, низкая концентрация инициатора и высокая – ОПЦ-агента. Любые факторы, ведущие к уменьшению концентрации свободных радикалов в системе, способствуют успешному синтезу с минимальным влиянием побочных реакций (в том числе высокая скорость роста цепи – для более активных мономеров, и большая эффективность агента ОПЦ). Увеличение числа лучей всегда приводит к возрастанию доли рекомбинации звезд, что важно помнить при распространении описанного подхода синтеза к получению полимерных щеток: в данном случае возможно получение сшитого геля.

Таких недостатков можно избежать, используя Z-подход. В этом случае ядро не участвует в росте цепи, а является мультифункциональным передатчиком. Следовательно, рекомбинация звезд невозможна, а рост цепи идет на линейных макро-радикалах, и только обрыв с их участием может приводить к уширению ММР. Причина высокой вероятности обрыва с участием растущих макро-радикалов становится понятна, если вспомнить, что передача цепи происходит на ядро, которое по мере протекания полимеризации становится все плотнее окружено выросшими лучами и все менее доступно для атаки радикалами.

Полимерные щетки. Получение такой сложной архитектуры полимера может быть достигнуто теми же способами, что и звездообразной, если ОПЦ-агент присоединить ковалентно к основной цепи через Z- или R-группы. При этом результатом R-подхода часто являются сложные продукты рекомбинации радикалов-щеток

вплоть до нерастворимого сшитого геля. Вероятность рекомбинации возрастает с частотой прививки ОПЦ-агента. В отдельных случаях, подобрав условия для минимизации побочных реакций, как было описано выше, удается достичь качественного контроля ММР. Примером слу-

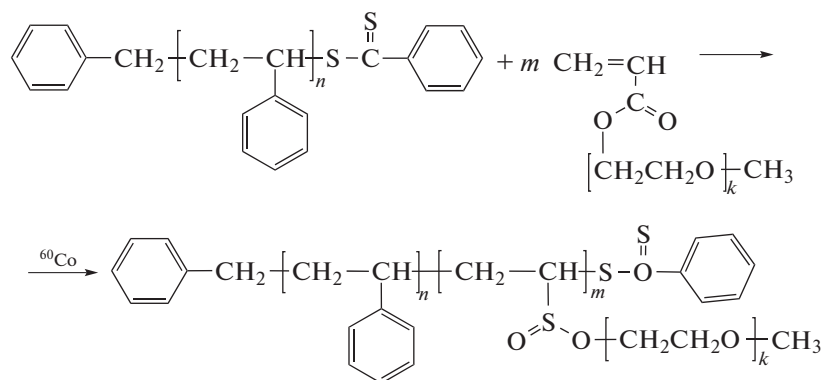
жит успешно осуществленная авторами [206] схема, в результате которой был получен узкодисперсный привитой полимер, имеющий унимодальное ММР и представляющий собой щетку с короткими полибутилметакрилатными ответвлениями:



Однако сложность и многостадийность синтеза лишают предложенный метод какой-либо практической ценности.

Z-подход к синтезу полимерных щеток характеризуется повышенной вероятностью рекомбинации растущих радикалов, формирующих боковые ответвления щетки, и неравномерностью их роста, вплоть до того, что часть ветвлений достигает заданной длины, тогда как другая часть иммобилизованного на основной цепи агента ОПЦ остается неактивированной [23].

Очевидно, что ОПЦ-полимеризация может эффективно применяться для синтеза полимерных щеток путем сополимеризации обычных винильных мономеров с макромономерами. Здесь возможно получение даже более сложных макромолекулярных архитектур, таких как, например, “зубная щетка” [207]. Синтезированный полимер представлял собой блок-сополимер стирола и метоксиполиэтиленоксиакрилата. В качестве полимерного агента использовали полистиролдитиобензоат, который сополимеризовали с метоксиполиэтиленоксиакрилатом под действием γ -облучения:



Пример получения полимерных щеток с использованием макромономеров – сополимеризация метакрилатов, содержащих полиэтиленгликольные радикалы различной длины [208, 209].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, хочется заметить, что с момента своего открытия в конце 1990-х гг. ОПЦ-полимеризация совершила колоссальный скачок в своем развитии. Этому способствовали и многочисленные усилия исследователей в изучении кинетики и механизма ОПЦ-процесса, в установлении взаимосвязи между строением ОПЦ-агента и его способностью обеспечивать контроль полимеризации выбранного мономера, в наработке практического опыта в применении ОПЦ-процесса, выявлении ее возможностей, недостатков, ограничений и способов преодоления последних. Успехи в использовании ОПЦ-полимеризации в макромолекулярном дизайне привели к поискам и разработке универсальных ОПЦ-агентов, их комбинации с инициаторами для полимеризации с переносом атома, удешевлению синтеза ОПЦ-агентов и попыткам практического применения ОПЦ-процесса. О последнем свидетельствуют многочисленные патенты, приведенные в обзоре [60]. Количество публикаций, в которых освещаются те или иные аспекты ОПЦ-полимеризации, уже давно перешагнуло за 1000 и продолжает расти год от года. При этом наблюдаются тенденции к развитию практических приложений ОПЦ-полимеризации для синтеза гибридных и “умных” полимеров для биомедицины, оптоэлектроники, стимулчувствительных покрытий и т.д., к продолжению кинетических исследований с целью накопления информации о значениях констант элементарных стадий и разрешения споров о деталях механизма ОПЦ-процесса, т.е. к совершенствованию этого процесса. Таким образом, можно ожидать новых открытий в данной области управляемого синтеза полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szwarc M.* // Nature. 1956. V. 78. P. 1168.
2. *Kennedy J.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 2285.
3. *Yakimansky A.V.* // Polymer Science C. 2005. V. 47. № 1. P. 1.
4. *Каплан А.М., Ла Серна Б., Стояченко И.Л., Шклярова Е.И., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А., Гольдманский В.И.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 829.
5. *Каплан А.М., Стояченко И.Л., Голубев В.Б., Гольдманский В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 4. С. 259.
6. *Георгиев Г.С., Каплан А.М., Зубов В.П., Голубев В.Б., Баркалов И.М., Гольдманский В.И., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 177.
7. *Шклярова Е.И., Ициксон Л.Б., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 456.
8. *Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 13. № 1. С. 4.
9. *Оленин А.В., Голубев В.Б., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2741.
10. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация М.: Химия, 1987.
11. *Darling T.R., Davis T.P., Fryd M., Gridnev A.A., Haddleton D.M., Ittel S.D., Matheson R.R., Jr., Moad G., Rizzardo E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. P. 1706.
12. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis // Hoboken: Wiley, 2002.
13. Controlled and Living Polymerizations / Ed. by K. Matyjaszewski, A.H.E. Müller // Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
14. *Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Kristina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
15. *Perrier S., Takolpuckdee P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 5347.
16. *Meijs G.F., Rizzardo E.* // Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1988. B. 9. S. 547.

17. 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.
18. 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.
19. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Aust. J. Chem.* 2006. V. 59. P. 669.
20. Barner-Kowollik C., Buback M., Charleux B., Coote M.L., Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A.B., McLeary J.B., Moad G., Monteiro M.J., Sanderson R.D., Tonge M.P., Vana P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 5809.
21. Vana P., Quinn J.F., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Aust. J. Chem.* 2002. V. 55. P. 425.
22. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 3. P. 402.
23. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCHH Verlag GmbH&Co., 2008.
24. McLeary J.B., Calitz F.M., McKenzie J.M., Tonge M.P., Sanderson R.D., Klumperman B. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 7. P. 2383.
25. McLeary J.B., Calitz F.M., McKenzie J.M., Tonge M.P., Sanderson R.D., Klumperman B. // *Macromolecules* 2005. V. 38. № 8. P. 3151.
26. D'Agosto F., Hughes R., Charreyre M.-T., Pichot C., Gildert R.G. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 3. P. 621.
27. Toy A.A., Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Macromolecules*. 2004. V. 37 № 3. P. 744.
28. Schilli C., Lanzendorfer M.G., Muller A.H.E. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 18. P. 6819.
29. Hawthorne D.G., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
30. Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 993.
31. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
32. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 2. P. 243.
33. Barner-Kowollik C., Coote M.L., Davis T.P., Radom L., Vana P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 2828.
34. Venkatesh R., Staal B.B.P., Klumperman B., Monteiro M.J. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 21. P. 7906.
35. Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 3026.
36. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
37. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
38. Monteiro M.J., Brouwer H. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 8. P. 349.
39. Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Macromol. Theory Simul.* 2002. V. 11. P. 823.
40. Calitz F.M., McLeary J.B., McKenzie J.M., Tonge M.P., Klumperman B., Sanderson R.D. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 26. P. 9687.
41. Golubev V.B., Filippov A.N., Chernikova E.V., Coote M.L., Lin C.Y., Gryn'ova G. // *Polymer Science C*. 2011. V. 53. №1. P. 14.
42. Izgorodina E.I., Coote M.L. // *Macromol. Theory Simul.* 2006. V. 15. P. 394.
43. Junkers T., Theis A., Buback M., Davis T.P., Stenzel M.H., Vana P., Barner-Kowollik C. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 9497.
44. Xu J., He J., Fan D., Tang W., Yang Y. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 3753.
45. Buback M., Vana P. // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. P. 1299.
46. Chernikova E.V., Terpigova P.S., Trifilov M.Y., Garina E.S., Golubev V.B., Sivtsov E.V. // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 6. P. 658.
47. Chernikova E.V., Terpigova P.S., Baskakov A.A., Plutalova A.V., Garina E.S., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B*. 2010. V. 52. № 3–4. P. 119.
48. Chernikova E.V., Terpigova P.S., Garina E.S., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
49. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Garina E.S., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Nikolaev A.Yu. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 3–4. P. 176.
50. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Garina E.S., Vishnevetsky D.V. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 3622.
51. Vishnevetski D.V., Chernikova E.V., Garina E.S., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 9–10. P. 515.
52. Perrier S., Takolpuckdee P., Mars C.A. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2033.
53. Postma A., Davis T.P., Li G., Moad G., O'Shea M.S. // *Macromolecules*. 2006. V. 36. P. 5307.
54. Postma A., Davis T.P., Li G., Moad G., O'Shea M.S. // *Macromolecules*. 2006. V. 36. P. 5293.
55. Chong B., Moad G., Rizzardo E., Skidmore M., Thang S.H. // *Aust. J. Chem.* 2006. V. 59. P. 755.
56. Chernikova E.V., Vishnevetskii D.V., Garina E.S., Plutalova A.V., Litmanovich E.A., Korolev B.A., Shlyakhtin A.V., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N. // *Polymer Science B*. 2012. V. 54. № 3–4. P. 127.
57. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 1079.
58. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Aust. J. Chem.* 2005. V. 58. P. 379.
59. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Aust. J. Chem.* 2009. V. 62. P. 1402.
60. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Aust. J. Chem.* 2012. V. 65. P. 985.
61. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polym. Int.* 2011. V. 60. P. 9.
62. Willcock H., O'Reilly R.K. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 149.
63. Chen M., Moad G., Rizzardo E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 6704.

64. Altintas O., Riazi K., Lee R., Lin C.Y., Coote M.L., Wilhelm M., Barner-Kowollik C. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 8079.
65. Altintas O., Abbasi M., Riazi K., Goldmann A.S., Dingnouts N., Wilhelm M., Barner-Kowollik C. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 5009.
66. Tilley A.J., Chen M., Danczak S.M., Ghiggino K.P., White J.M. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. P. 892.
67. Soeriyadi A.H., Boyer C., Burns J., Becer C.R., Whittaker M.R., Haddleton D.M., Davis T.P. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 6338.
68. Dietrich M., Glassner M., Gruendling T., Schmid C., Falkenhagen J., Barner-Kowollik C. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 634.
69. Pfkwa R., Pound G., Klumperman B. // *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 2008. V. 49. P. 117.
70. Yang J., Luo K., Pan H., Kopecková P., Kopecek J. // *React. Funct. Polym.* 2011. V. 71. P. 294.
71. Inglis A.J., Pierrat P., Muller T., Brase S., Barner-Kowollik C. // *Soft Matter*. 2010. V. 6. P. 82.
72. Xiao C., Lu D., Xu S., Huang L. // *Starch* 2011. V. 63. P. 209.
73. Glassner M., Blinco J.P., Barner-Kowollik C. // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. P. 83.
74. Chen M., Moad G., Rizzardo E. // *Aust. J. Chem.* 2011. V. 64. P. 433.
75. Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Garina E.S., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 10. P. 1046.
76. Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Garina E.S., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2008. V. 50. № 4. P. 353.
77. Mayo F.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1943. V. 65. P. 2324.
78. Sivtsov E.V., Gostev A.I., Parilova E.V., Dobrodumov A.V., Chernikova E.V. // *Polymer Science C*. 2015. V. 57. № 1. P. 110.
79. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., Davis T.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 1353.
80. Feldermann A., Coote M.L., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 48. P. 15915.
81. Улитин Н.В., Широких Е.Б., Насыров И.И., Калинина Д.Ш., Сидельникова В.А., Самарин Е.В., Дебердеев Р.Я. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 2. С. 163.
82. Chernikova E., Golubev V., Filippov A., Lin C.Y., Coote M.L. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 1437.
83. Chernikova E., Golubev V., Filippov A., Garina E.S. // *Polymer Science C*. 2015. V. 57. № 1. P. 94.
84. Moad G. // *Macromol. Chem. Phys.* 2014. V. 215. P. 9.
85. Chernikova E.V., Terpigova P.S., Filippov A.N., Garina E.S., Golubev V.B., Gostev A.I., Sivtsov E.V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. № 10. P. 1882.
86. Calitz F.M., Tonge M.P., Sanderson R.D. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 1. P. 5.
87. Alberti A., Benaglia M., Laus M., Macciantelli D., Sparnacci K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 3. P. 736.
88. Du F.-S., Zhu M.-Q., Li F.-M. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 6739.
89. Meiser W., Barth J., Buback M., Kattner H., Vana P. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 2474.
90. Tonge M.P., Calitz F.M., Sanderson R.D. // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 1852.
91. Meiser W., Buback M., Barth J., Vana P. // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 5977.
92. Meiser W., Buback M. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2011. V. 32. P. 1490.
93. Ranieri K., Delaittre G., Barner-Kowollik C., Junkers T. // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. V. 35. P. 2023.
94. Golubev V.B., Chernikova E.V., Leonova E.A., Morozov A.V. // *Polymer Science A*. 2005. V. 47. № 7. P. 678.
95. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Golubev V.B., Garina E.S. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 7–8. P. 437.
96. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Garina E.S., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B*. 2012. V. 54. № 7–8. P. 349.
97. Gruendling T., Weidner S., Falkenhagen J., Barner-Kowollik C. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 599.
98. Coote M.L., Radom L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 1490.
99. Coote M.L. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 13. P. 5023.
100. Meiser W., Buback M., Sidoruk A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. № 18. P. 2108.
101. Meiser W., Buback M., Ries O., Ducho C., Sidoruk A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. P. 924.
102. Kattner H., Buback M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2014. V. 215. P. 1180.
103. Kattner H., Buback M. // *Macromol. Symp.* 2013. V. 333. P. 11.
104. Junkers T., Barner-Kowollik C., Coote M.L. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2011. V. 32. P. 1891.
105. Destarac M. // *Polym. Rev.* 2011. V. 51. P. 163.
106. Harrisson S., Liu X., Ollagnier J.-N., Coutelier O., Marty J.-D., Destarac M. // *Polymers*. 2014. V. 6. P. 1437.
107. Destarac M., Bzducha W., Taton D., Gauthier-Gillaizeau I., Zard S.Z. // *Macromol. Rapid Commun.* 2002. V. 23. P. 1049.
108. Destarac M., Charmot D., Franck X., Zard S.Z. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. P. 1035.
109. Malepu V., Petruczuk C.D., Tran T., Zhang T., Thopasridharan M., Shipp D.A. // *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP*. /Ed. by K. Matyjaszewski. Washington: Am. Chem. Soc., 2009. V. 1024. P. 37.
110. Lai J.T., Shea R.J. // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 4298.
111. Xue X., Zhang W., Cheng Z., Zhu J., Zhu X. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 5626.
112. Wan D., Zhou Q., Pu H., Yang G. J. // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 3756.
113. Keddie D.J., Guerrero-Sanchez C., Moad G., Mulder R., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 10. P. 4205.
114. Chong B.Y.K., Le T.P.L., Moad G., Rizzardo E., Tang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 2071.

115. *Mäkinen L., Varadharajan D., Tenhu H., Hietala S.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 986.
116. *Yuan J.-J., Ma R., Gao Q., Wang Y.-F., Cheng S.-Y., Feng L.-X., Fan Z.-Q., Jiang L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 1017.
117. *Harrisson S., Wooley K.L.* // *Chem. Commun.* 2005. P. 3259.
118. *Han D.-H., Pan C.-Y.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 836.
119. *Szablan Z., Ah Toy A., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. P. 2432.
120. *Donavan M.S., Lowe A.B., Sanford T.A., McCormick C.L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. P. 1262.
121. *Russel B., Bergman-Goettgens C., Klumperman B., Meuldijk J., Koning C.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 6419.
122. *Keddie D.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 496.
123. *Devasia R., Bindu R.L., Borsali R., Mougín N., Gnanou Y.* // *Macromol. Symp.* 2005. V. 229. P. 8.
124. *Boyer C., Stenzel M.H., Davis T.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2011. V. 49. P. 551.
125. *Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2004.
126. *Barner-Kowollik C., Du Prez F.E., Espeel P., Hawker C.J., Junkers T., Schlaad H., Van Camp W.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 60.
127. *Opsteen J.A., v. Hest J.C.M.* // *Chem. Commun.* 2005. V. 57. P. 57.
128. *Harvison M.A., Lowe A.B.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2011. V. 32. P. 779.
129. *Quémener D., Davis T.P., Barner-Kowollik C., Stenzel M.H.* // *Chem. Commun.* 2006. P. 5051.
130. *Xue X., Zhu J., Zhang Z., Cheng Z., Tu Y., Zhu X.* // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 3083.
131. *Becer C.R., Hoogenboom R., Schubert U.S.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 4900.
132. *Inglis A.J., Sinnwell S., Davis T.P., Barner-Kowollik C., Stenzel M.H.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 4120.
133. *Inglis A.J., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2009. V. 30. P. 1792.
134. *Benaglia M., Chiefari J., Chong Y.K., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6914.
135. *Benaglia M., Chen M., Chong Y.K., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 9384.
136. *Moad G., Benaglia M., Chen M., Chiefari J., Chong Y.K., Keddie D.J., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Non-Conventional Functional Block Copolymers*. ACS Symp. Ser. Washington: Am. Chem. Soc., 2011. P. 81.
137. *Stace S.J., Moad G., Fellowsa C.M., Keddie D.J.* // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 7119.
138. *Moad G.* // *Controlled Radical Polymerization: Mechanisms*. ACS Symp. Ser. Washington: Am. Chem. Soc., 2015. P. 211.
139. *Bicciocchi E., Chong Y.K., Giorgini L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. P. 529.
140. *Keddie D.J., Guerrero-Sanchez C., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 17. P. 6738.
141. *Petruczok C.D., Barlow R.F., Shipp D.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 7200.
142. *Hussain H., Tan B.H., Gudipati C.S., Liu Y., He C.B., Davis T.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 5604.
143. *Nicolaj R., Kwak Y., Matyjaszewski K.* // *Chem. Commun.* 2008. P. 5336.
144. *Tong Y.-Y., Dong Y.-Q., Du F.-S., Li Z.-C.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 7339.
145. *Huang C.-F., Nicolaj R., Kwak Y., Chang F.-C., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 8198.
146. *Eastwood E.A., Dadmun M.D.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 740.
147. *Spontak R.J., Smith S.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001. V. 39. P. 947.
148. *Wu L., Cochran E.W., Lodge T.P., Bates F.S.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 3360.
149. *Nagata Y., Masuda J., Noro A., Cho D., Takano A., Matsushita Y.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 10220.
150. *Jonikaitė-Šveždienė J., Krivorotova T., Joskaudas T., Makuška R.* // *Chemija*. 2015. V. 66. № 1. P. 60.
151. *Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P.B., Perrier S.* // *Nature Commun.* 2013. V. 4. P. 2505.
152. *Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P.B., Perrier S.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 639.
153. *Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P.B., Perrier S.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 3451.
154. *Zetterlund P.B., Gody G., Perrier S.* // *Macromol. Theory Simul.* 2014. V. 23. P. 331.
155. *Nagata M., Sato Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 2426.
156. *Fang H., Zhou S., Wu L.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 253. P. 2978.
157. *You Y.Z., Zhou Q.H., Manickam D.S., Wan L., Mao G.Z., Qupicky D.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 8617.
158. *Ebeling B., Vana P.* // *Polymers*. 2011. V. 3. P. 719.
159. *Liu Y., Cavicchi K.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2009. V. 210. P. 647.
160. *Krivorotova T., Radzevicius P., Makuška R.* // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 66. P. 543.
161. *You Y.-Z., Hong C.-Y., Pan C.-Y.* // *Chem. Commun.* 2002. V. 23. P. 2800.
162. *Motokucho S., Sudo A., Sanda F., Endo T.* // *Chem. Commun.* 2002. V. 17. P. 1946.
163. *Higagi Y., Otsuka H., Takahara A.* // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 7095.
164. *Bussels R., Bergman-Göttgens C., Meuldijk J., Koning C.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 25. P. 9299.
165. *Hong J., Wang Q., Fan Z.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. P. 57.
166. *Lei P., Wang Q., Hong J., Li Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 6600.
167. *Jia Z., Xu X., Fu Q., Huang J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 6071.
168. *Jia Z., Liu C., Huang J.* // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 7615.

169. Zhou Y., Jiang K., Song Q., Liu S. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 13076.
170. Pavlović D., Linhardt J.G., Künzler J.F., Shipp D.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 7033.
171. Hu J., Ge Z., Zhou Y., Zhang Y., Liu S. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5184.
172. Ebeling B., Eggers M., Vana P. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 10283.
173. Charleux B., Delaittre G., Rieger J., D'Agosto F. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 6753.
174. Yeole N., Hundiwale D., Jana T. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 354. P. 506.
175. Khan A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 313. P. 697.
176. Li G., Shi L., An Y., Zhang W., Ma R. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 4581.
177. Ting S.R.S., Min E.H., Zetterlund P.B., Stenzel M.H. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5211.
178. Zhang X., Boisson F., Colombani O., Chassenieux C., Charleux B. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 1. P. 51.
179. Cheng C.J., Shen L., Fu Q.L., Gong S.S. // *Prog. Chem.* 2011. V. 23. P. 791.
180. Ferguson C.J., Hughes R.J., Pham B.T.T., Hawket B.S., Gilbert R.G., Serelis A.K., Such C.H. // *Macromolecules*. 2002. V. 25. P. 9243.
181. Ferguson C.J., Hughes R.J., Nguyen D., Pham B.T.T., Gilbert R.G., Serelis A.K., Such C.H., Hawket B.S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 2191.
182. Božović-Vukić J., Mañon H.T., Meuldijk J., Koning C., Klumperman B. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7132.
183. Rieger J., Stoffelbach F., Bui C., Alaimo D., Jérôme C., Charleux B. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 4065.
184. Zhang W., D'Agosto F., Boyron O., Rieger J., Charleux B. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 7584.
185. Chaduc I., D'Agosto F., Lansalot M., Charleux B. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 1241.
186. Chenal M., Bouteiller L., Rieger J. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 752.
187. Chenal M., Rieger J., Véchambre C., Chenal J.-M., Chazeau L., Creton C., Bouteiller L. // *Macromol. Rapid Commun.* 2013. V. 34. P. 1524.
188. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Nasimova I.R., Kozhunova E.Yu., Bol'shakova A.V., Tol-kachev A.V., Serkhacheva N.S., Zaitsev S.D., Proko-pov N.I., Zezin A.B. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 6. P. 547.
189. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Vishne- vetski D.V., Lysenko E.A., Serkhacheva N.S., Proko- pov N.I. // *Polymer Science B*. 2016. V. 58. № 5. P. 564.
190. Chernikova E.V., Serkhacheva N.S., Smirnov O.I., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Lysenko E.A., Kozhuno- va E.Yu. // *Polymer Science B*. 2016. V. 58. № 6. P. 634.
191. Chernikova E.V., Morozov A.V., Kaziev M.B., Garina E.S., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2007. V. 49. № 9. P. 962.
192. Sivtsov E., Chernikova E., Gostev A., Garina E. // *Macromol. Symp.* 2010. V. 296. № 1. P. 112.
193. Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Yulusov V.V., Ga- rina E.S., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 6. P. 667.
194. Черникова Е.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010.
195. Krivorotova T., Vareikis A., Gromadzki D., Netopilik M., Makuška R. // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. P. 546.
196. Semchikov Yu.D. // *Makromol. Chem., Macro- mol.Symp.* 1996. V. 111. P. 317.
197. Harwood H.J. // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1987. V. 10–11. P. 331.
198. Semchikova Yu.D., Izvolenskij V.V., Smirnova L.A., Ko- pylova N.A., Sveshnikova T.G. // *Polymer Science A*. 1993. V. 35. № 5. P. 495.
199. Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Knyaze- va T.E., Myasnikova I.B. // *Polymer Science A*. 1998. V. 40. № 8. P. 1271.
200. Borisova O.V., Zaremski M.Yu., Borisov O.V., Billon L. // *Polymer Science, B*. 2013. V. 55. № 11–12. P. 573.
201. Vishnevetskii D.V., Plutalova A.V., Yulusov V.V., Zotova O.S., Chernikova E.V., Zaitsev S.D. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 3. P. 197.
202. Ting J.M., Navale T.S., Bates F.S., Reineke T.M. // *ACS Macro Lett.* 2013. V. 2. P. 770.
203. Caydamli Y., Ding Y., Joijode A., Li S., Shen J., Zhu J., Tonelli A.E. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 58.
204. Gregory A., Stenzel M.H. // *Progr. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 38.
205. Barner-Kowollik C., Davis T.P., Stenzel M.H. // *Aus- tralian J. Chem.* 2006. V. 59. № 10. P. 719.
206. Vosloo J.J., Tonge M.P., Fellows C.M., D'Agosto F., Sanderson R.D., Gilbert R.G. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 2371.
207. Li Y.-G., Shi P.-J., Zhou Y., Pan C.-Y. // *Polym. Int.* 2004. V. 53. P. 349.
208. Krivorotova T., Udrėnaitė E., Gromadzki D., Makuška R. // *Chemija*. 2010. V. 21. № 1. P. 63.
209. Krivorotova T., Grigelis R., Jonikaitė J., Makuška R. // *Chemija*. 2011. V. 22. № 4. P. 234.