

Алыева Алиса Биняминовна

**ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И РАЗВИТИЯ
КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. УПРАВЛЕНИЕ
РОСТОМ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

Специальность

02.00.06. Высокомолекулярные
соединения

Ранняя история свободно-радикальной полимеризации



Герман Штаудингер

Нобелевская премия, 1953г

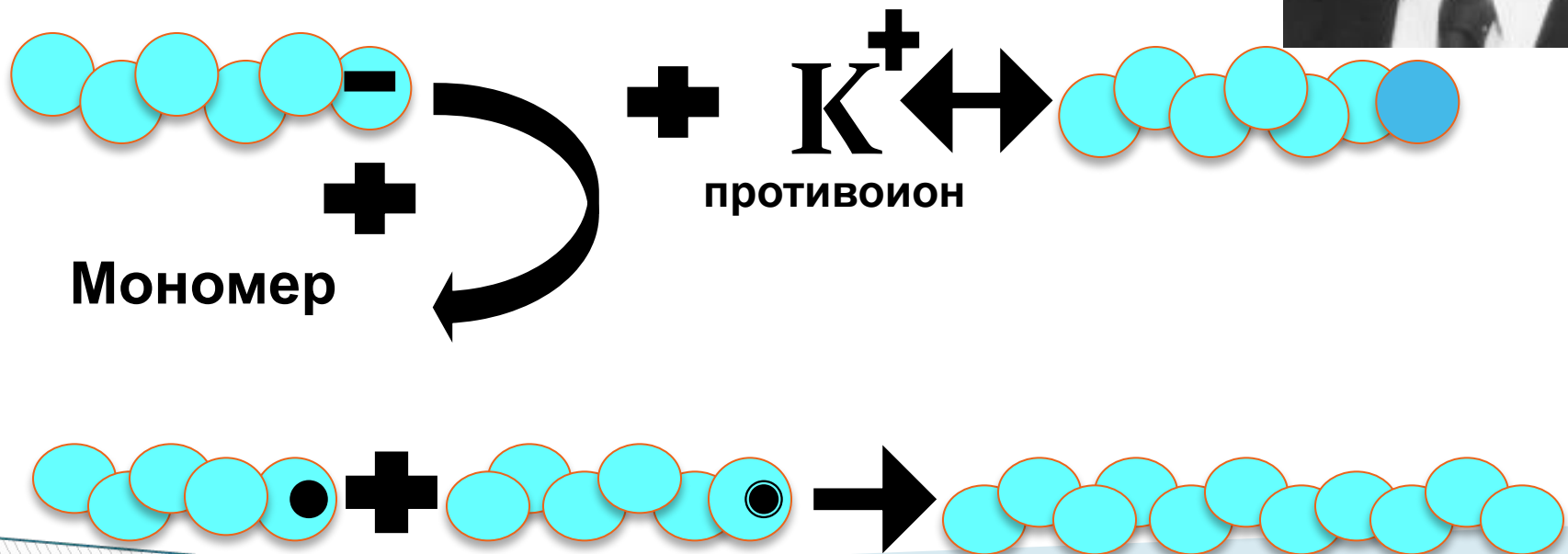
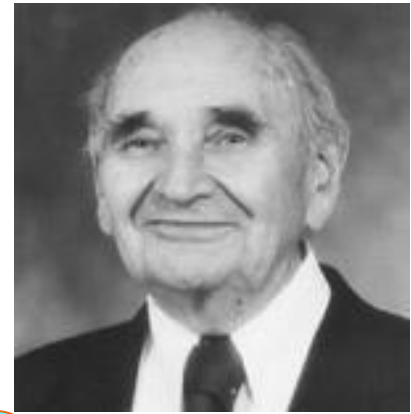
С.В. Лебедев

Орден Ленина, 1932г

Развитие «живой» анионной полимеризации

Термин «живая анионная полимеризация» впервые предложил **50-х гг. XX** века

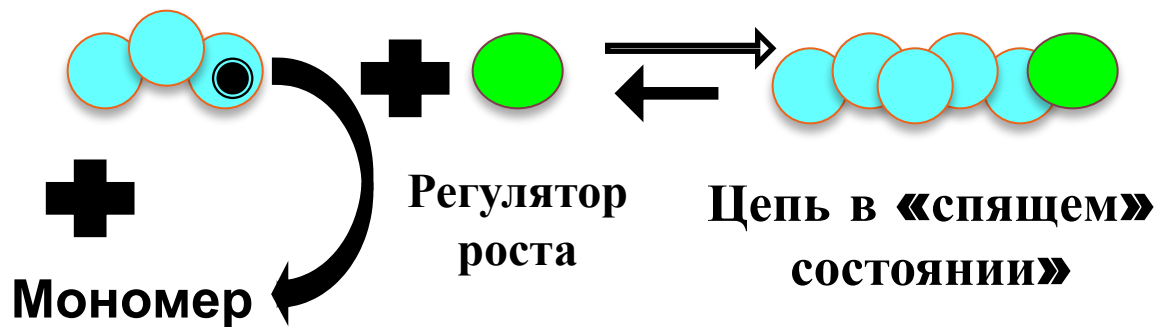
Michael Szwarc



Возможности анионной полимеризации ограничиваются

тщательными условиями работы

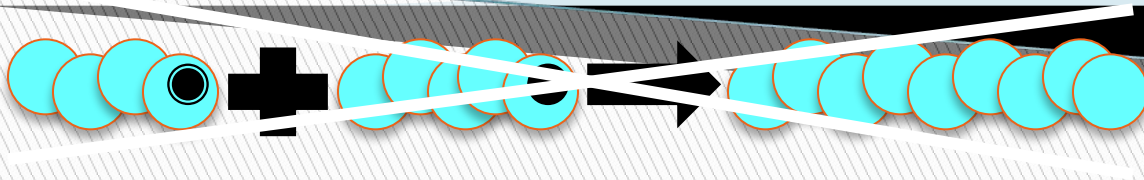
Развитие контролируемой радикальной полимеризации



«Оживление» цепей и возможность участия в росте цепи на протяжении всего процесса полимеризации



Krzysztof Matyjaszewski



В КРП отсутствует реакция необратимого бимолекулярного обрыва.

Способы «оживления» макромолекул

1. Полимеризация с переносом атома, протекающая в присутствии металлоорганических соединений

Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP

2. Полимеризация с вырожденной передачей цепи

Degenerative Transfer Processes – DTP

3. Полимеризация в условиях обратимого ингибирования

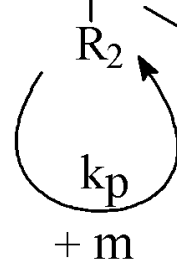
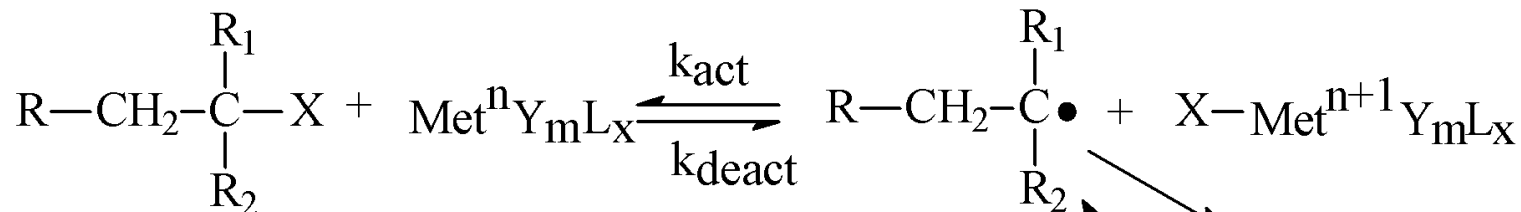
Stable Free Radical Polymerization- SFRP

Способы «оживления» макромолекул

Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP

Обратимый перенос атома

1980 год. Matyjaszewski и Sawamoto



бимолекулярный
обрыв

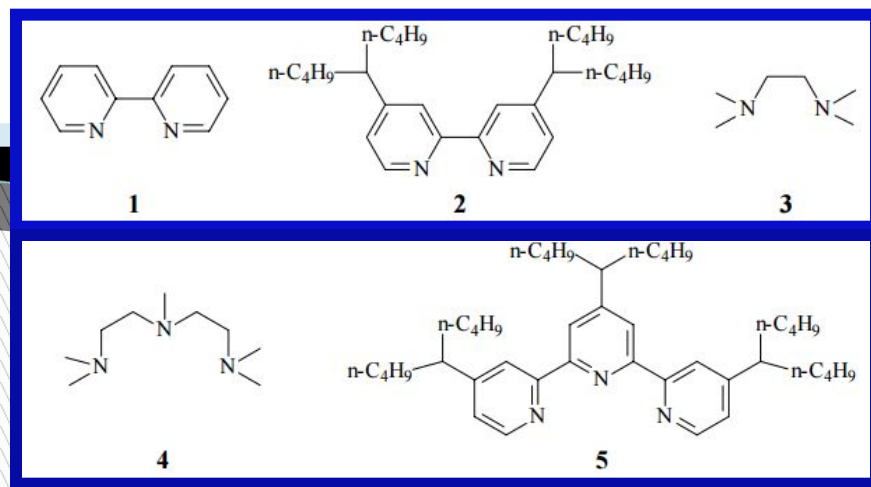
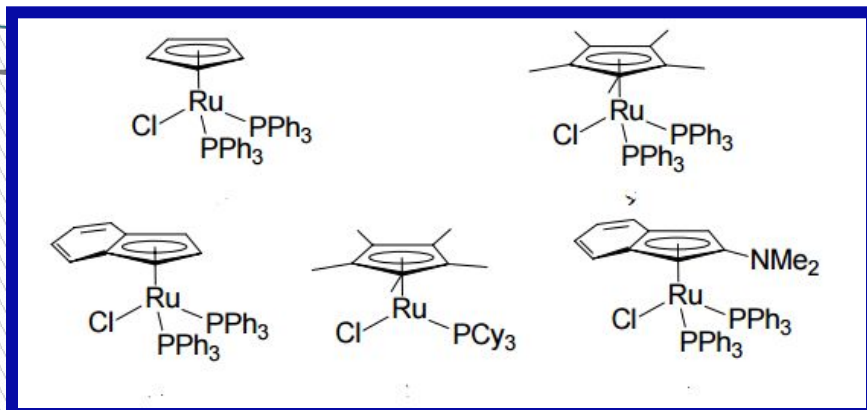


**ННГУ им.Лобачевского.
Кафедра химии нефти.
Гришин Д.Ф.**

**ИВС РАН. Якиманский А.В.
Волгоградский**

государственный технический

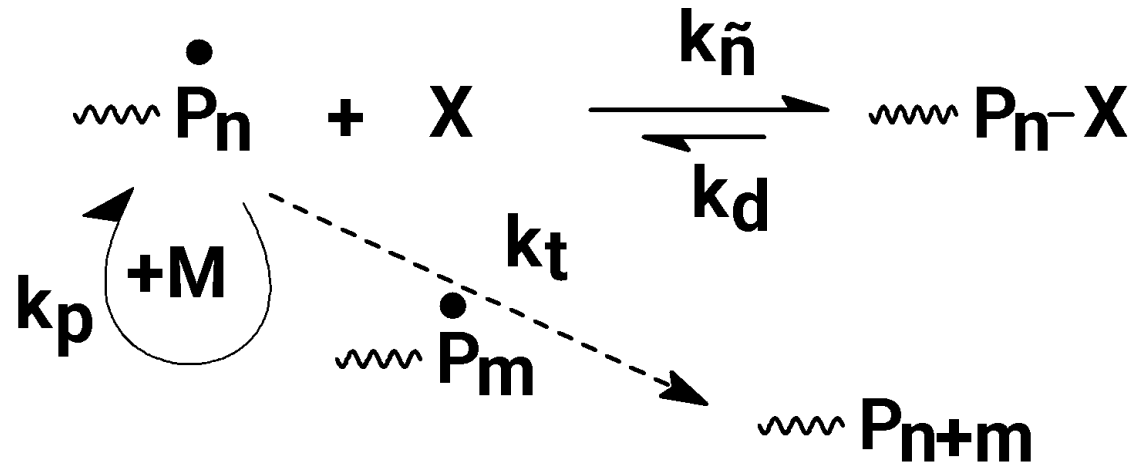
Эффективные катализаторы ATRP университет. Навроцкий А.В.



Способы «оживления» макромолекул

Stable Free Radical Polymerization- SFRP

Обратимое ингибирование



$\sim P_n \cdot$ – полимерный радикал

X – регулирующий агент

k_c , k_d , k_p , k_t – константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва, соответственно,

M – мономер

Московский Государственный Университет. Заремский М.Ю,

Черникова Е.В.,

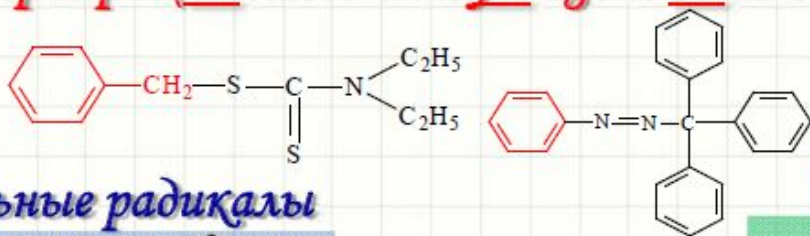
Голубев В.Б

ННГУ им.Лобачевского. Кафедра нефтехимии. Колякина Е.В,

Павловская М.В., Гришин Д.Ф.

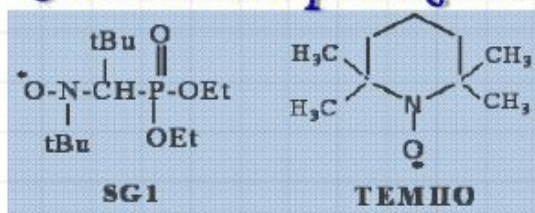
Новосибирский институт органической химии. Багрянская Е.Г.

Инифтереры (initiator-transfer agent-terminator)



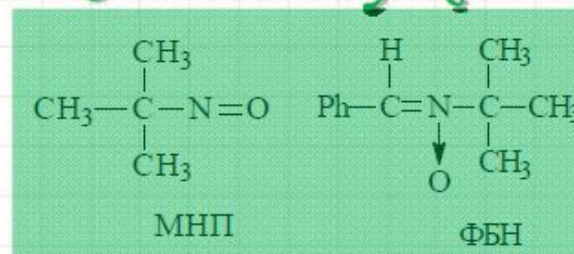
1984 год. Solomon
D.Rizzardo

Стабильные радикалы

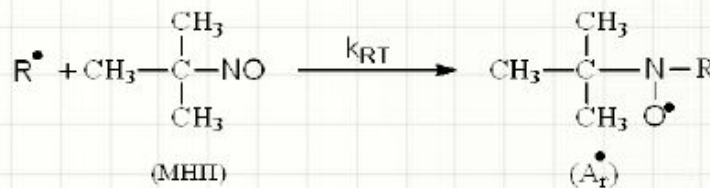
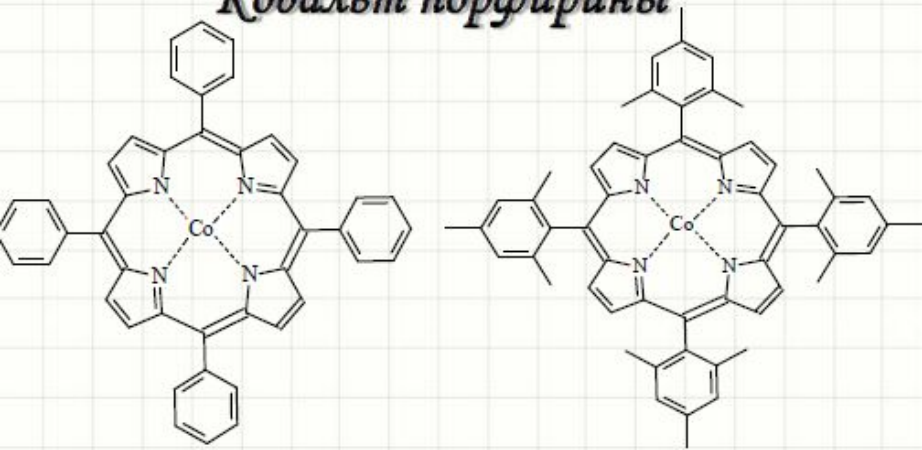


1982 год
Т. Otsu

Стиновые ловушки С. Detrembleur



Кобальт порфирины

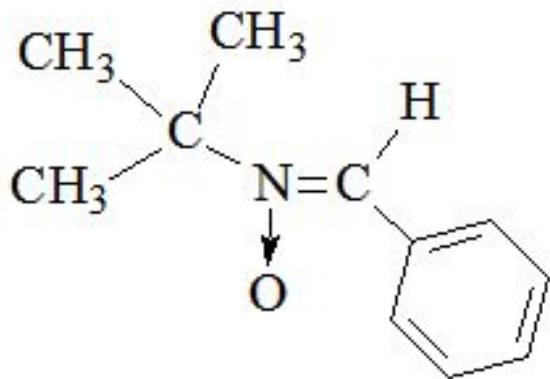


Образования нитроксилов и алкоксиаминов *in situ*

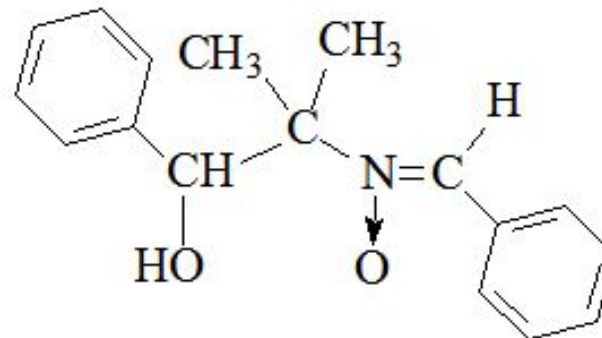


- Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин// Успехи химии.- 2008.- Т78.- №6.- С.579-613.
- М. Ю. Заремский, А, П. Орлова, Е. С. Гарина, А.В. Оленин и др.// Высокомолек. соед.- 2003.- Т.45А.- №6.- С.871-882.
- С. Detrembleur, V. Sciannamea, С. Koulic, М. Claes, М. Hobeke, R. Jerome// Macromolecules. 2002.- V. 35.- №19.- P. 7214- 7223.

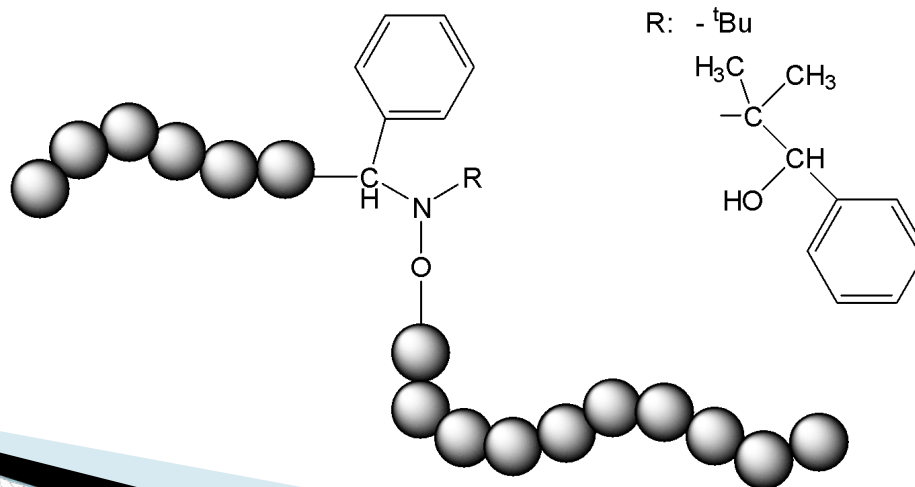
Объекты исследования



S-фенил-*N*-*трет.*-бутилнитрон
(ФБН)

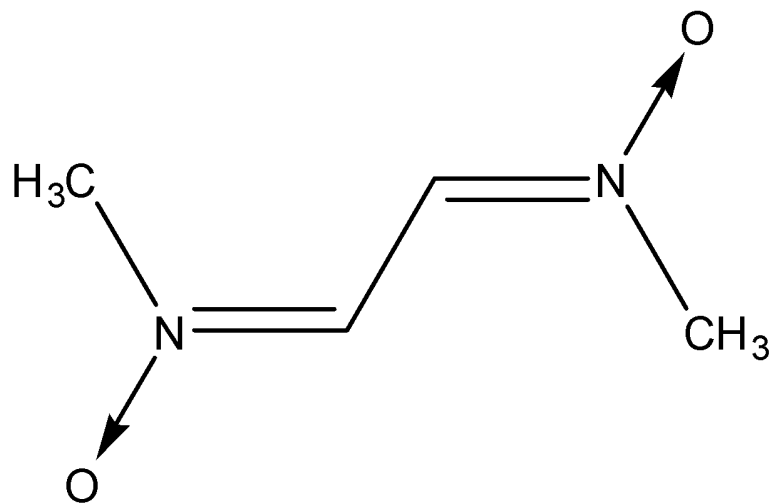


2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-*N*-оксид
(БМФО)

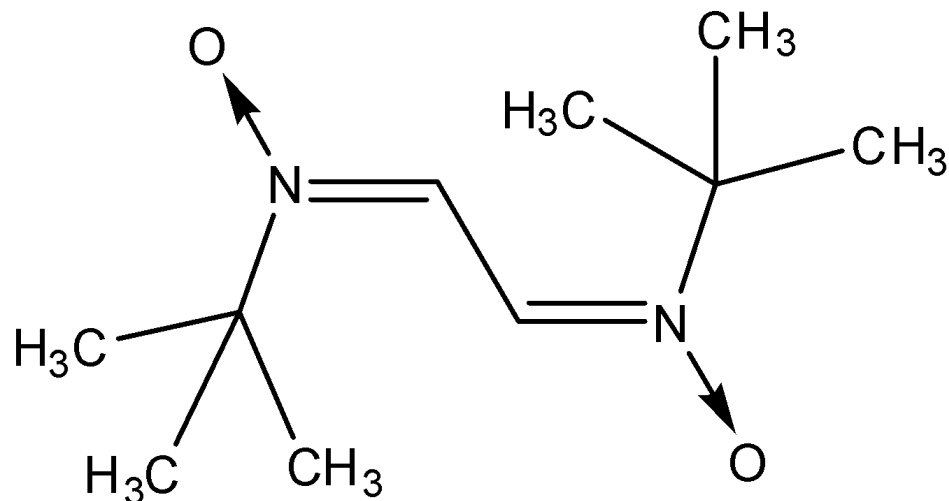


Алкоксиамин

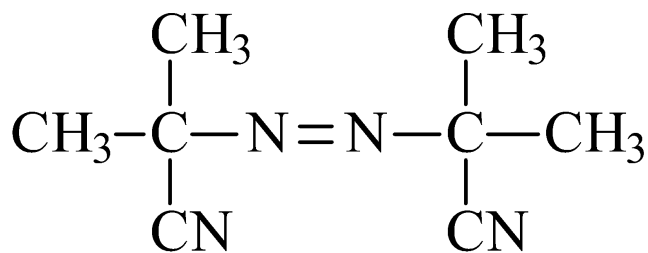
Объекты исследования



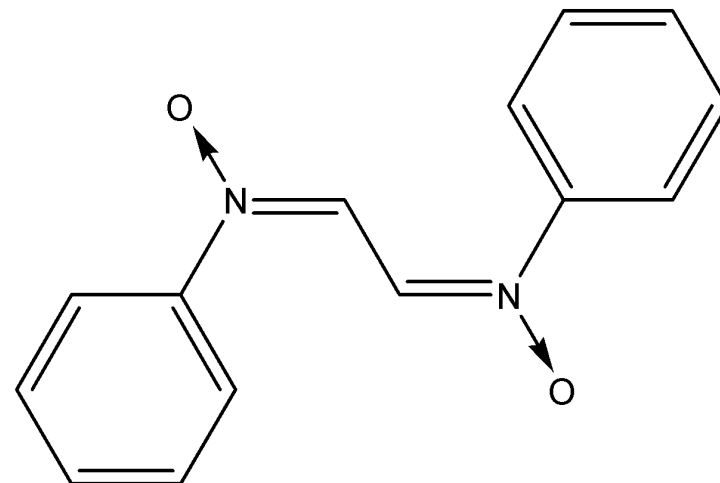
N,N – диметилглиоксальдинитрон (МДН)



N,N – дитретбутилглиоксальдинитрон (БДН)



Динитрил
азоизомасляной
кислоты

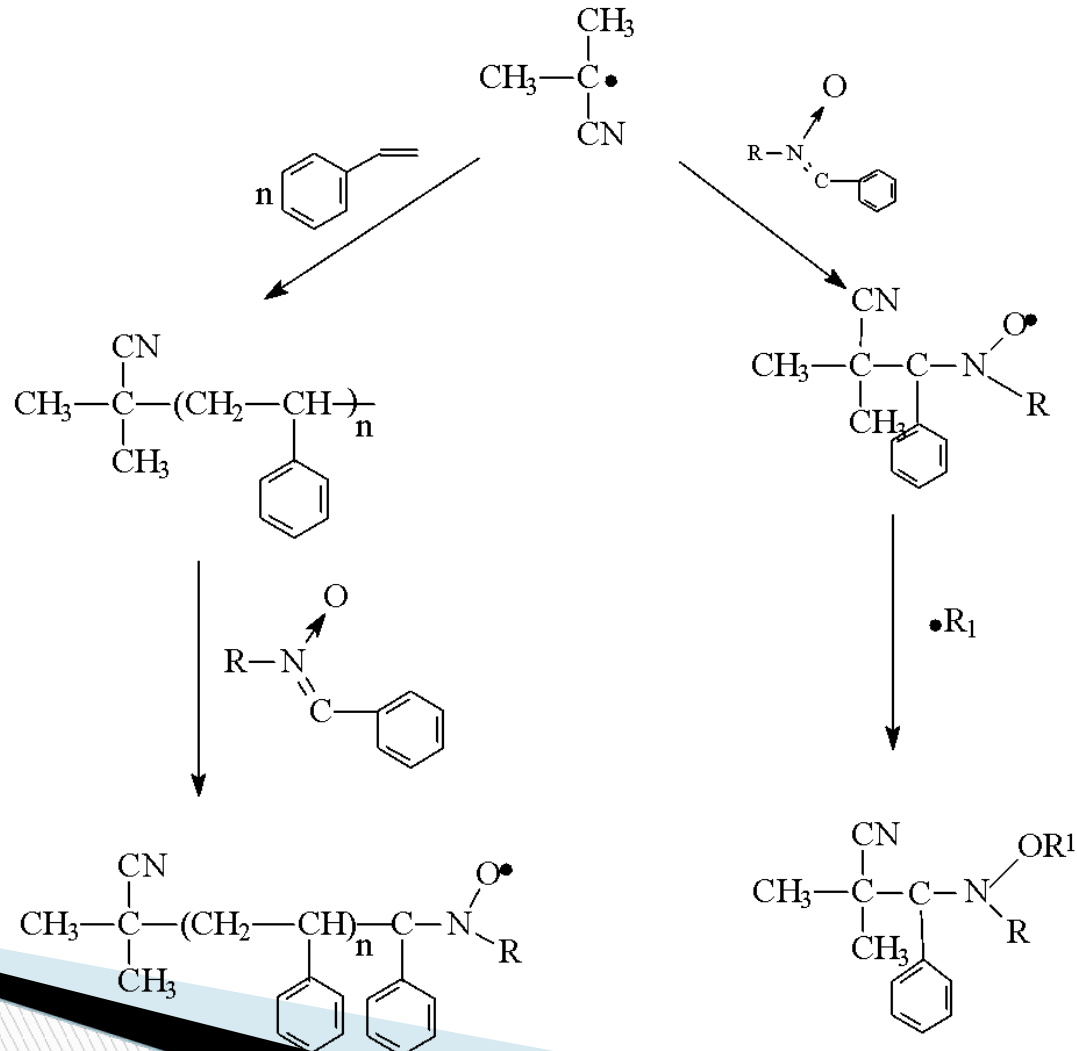
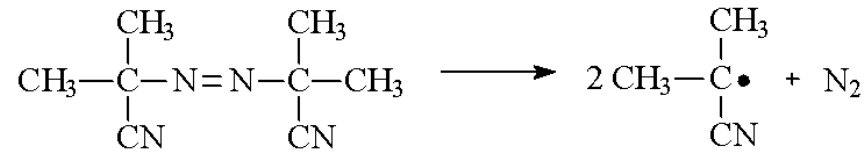


N,N – дифенилглиоксальдинитрон (ФДН)

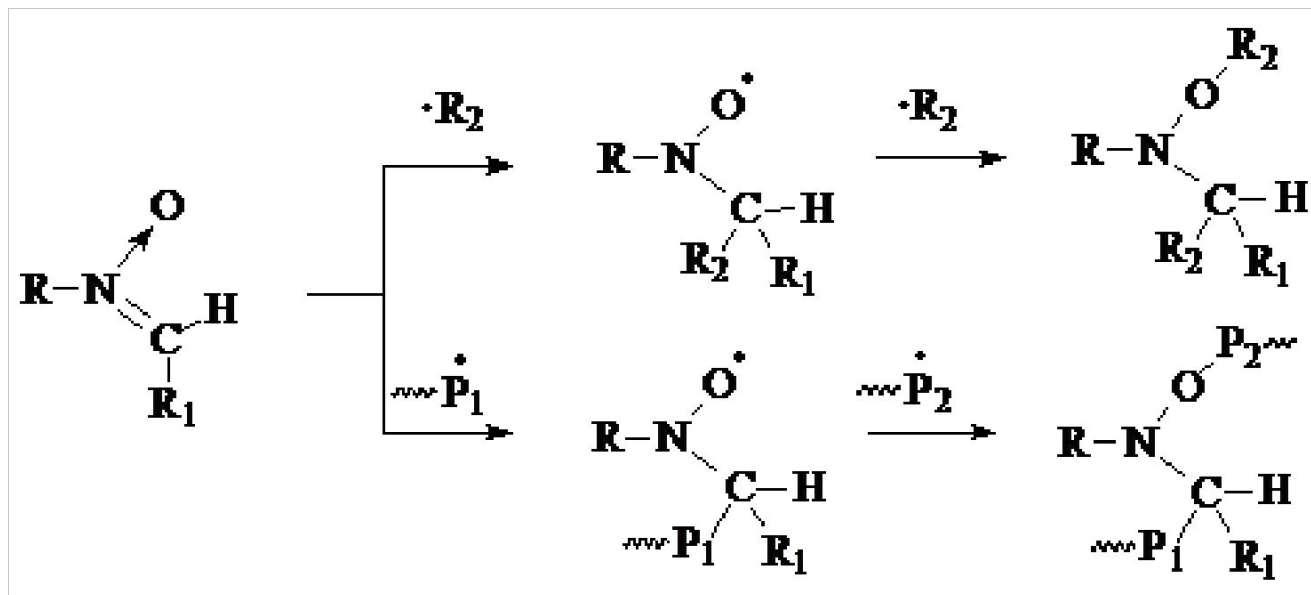
Спасибо за внимание!



Иницирование полимеризации и образование высокомолекулярных алкоксиаминов



Основные пути превращения нитронов в нитроксильные радикалы

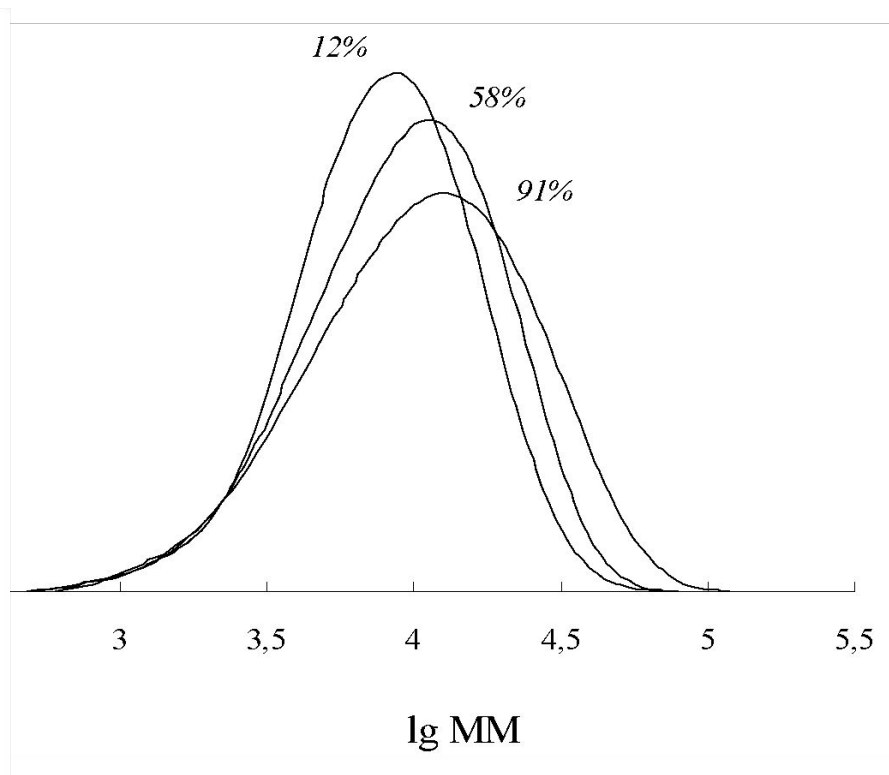
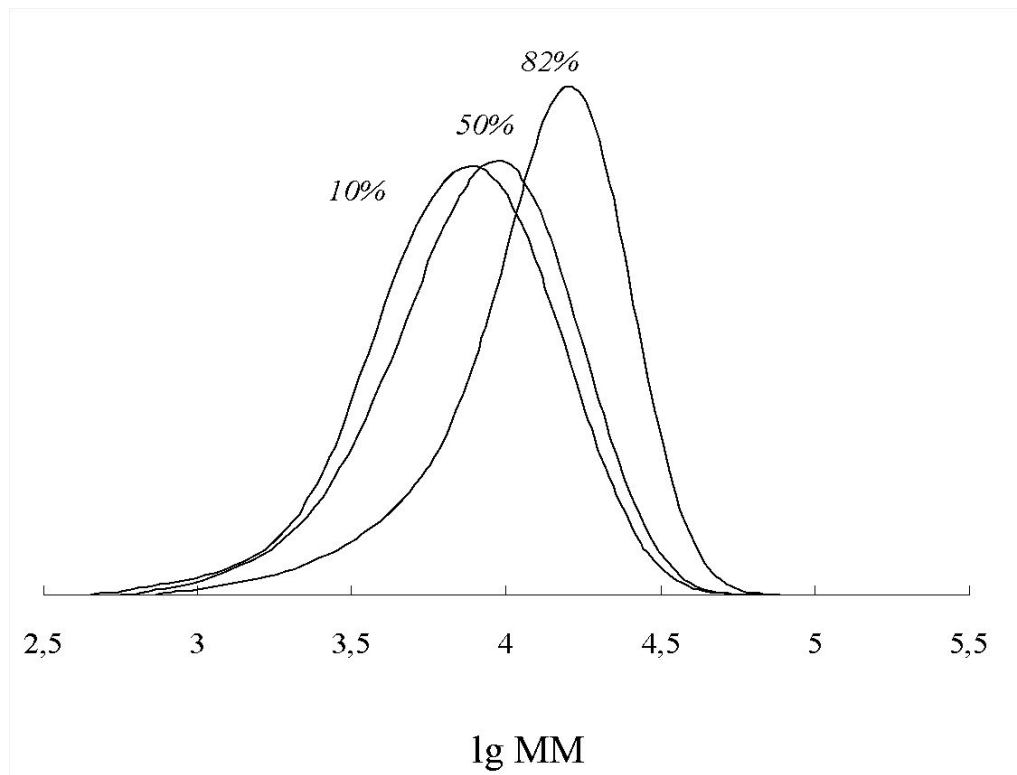


$\sim\sim\sim \dot{P}$ - растущий макрорадикал; $\cdot R$ - радикал инициатора.

Молекулярно- массовое распределение ПС

ФБН

БМФО

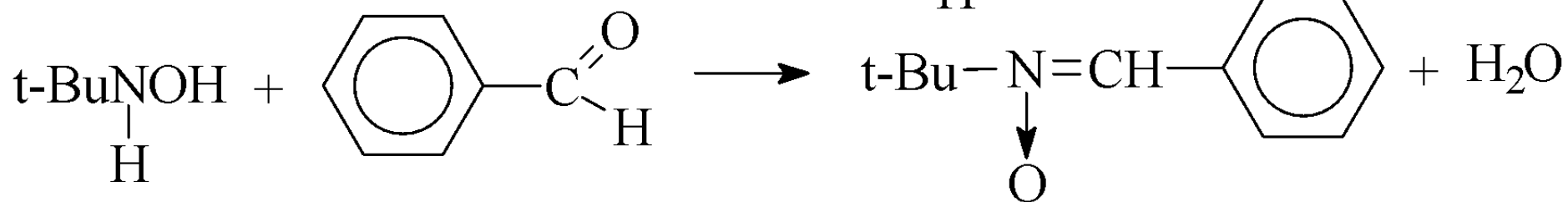
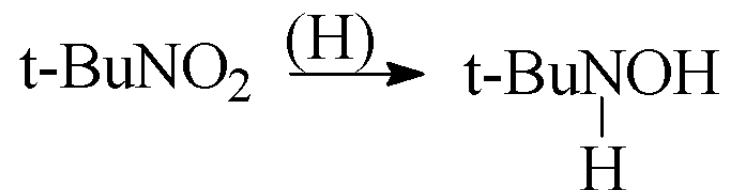
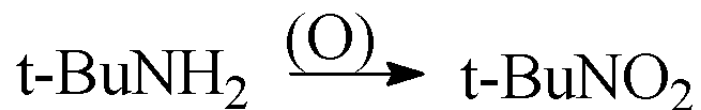


T=90°C

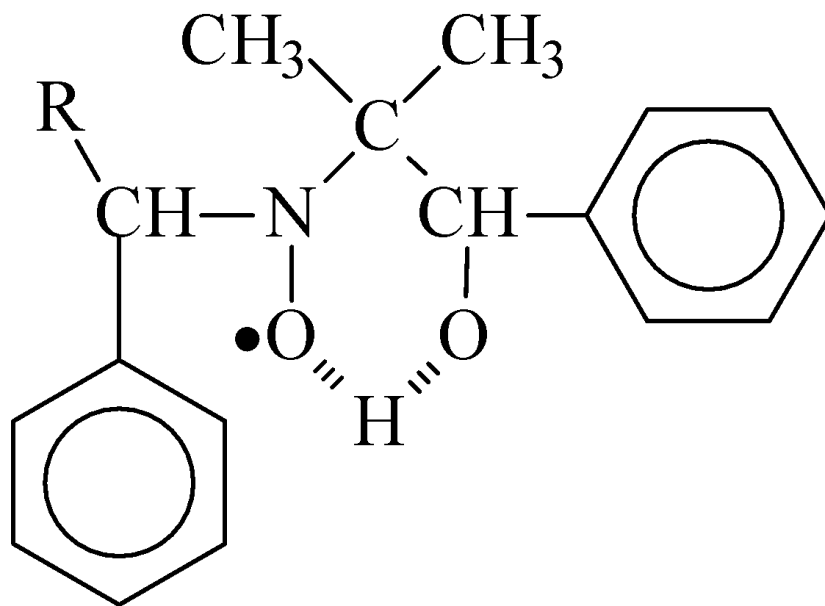
ДАК- 1 мол. %

Нитрон- 1.5 мол. %

Синтез С-фенил-N-трет.бутилнитрона



Эффект взаимодействия гидроксильной группы и нитроксильного радикала



- Y.Q. Steven, Y. R. Chen, L. J. Deterding, Y.C. Fann// Biochem. J.- 2002.- V. 363.- P. 281-288.