

На правах рукописи



Лудин Дмитрий Владимирович

**СИСТЕМЫ ТРИАЛКИЛБОРАН – *n*-ХИНОН В КОНТРОЛИРУЕМОМ
СИНТЕЗЕ (СО)ПОЛИМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Зайцев Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Заремский Михаил Юрьевич**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией полимеризационных процессов
кафедры высокомолекулярных соединений химического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Фризен Анна Константиновна
доктор химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории стереорегулярных полимеров Уфимского
института химии – обособленного структурного
подразделения ФГБУН Уфимского Федерального
Исследовательского Центра РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт (технический
университет)»

Защита диссертации состоится «26» сентября 2018 года в 12:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.130.02 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/840>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 А.В. Гущин

ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Направленное регулирование кинетических параметров радикальной полимеризации, а также молекулярно-массовых характеристик макромолекул с целью синтеза полимеров с заданным комплексом свойств является актуальной проблемой синтетической химии высокомолекулярных соединений. Значительные достижения в ее решении получены с использованием методов контролируемой и псевдоживой радикальной полимеризации (Controlled/“Living” radical polymerization). Неослабевающий интерес исследователей к этому направлению обусловлен открывшимися уникальными возможностями проведения синтеза полимеров самой разнообразной архитектуры макромолекул (топология, распределение мономерных звеньев и т.д.) и контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками. Еще больший прорыв в этом направлении был достигнут с применением сочетания приемов псевдоживой, координационно-радикальной и комплексно-радикальной полимеризации. С практической точки зрения эффективными системами, позволяющими управлять архитектурой полимерной цепи, являются системы с участием триалкилборанов. Боралкилы в сочетании с кислородом воздуха выступают в качестве низкотемпературных иницирующих систем, позволяющих в контролируемом режиме получать (со)полимеры с различным строением и архитектурой цепи.¹ При использовании органоборанов совместно с элементоорганическими пероксидами удается эффективно регулировать состав сополимеров за счет протекания координационно-радикальной сополимеризации. Подобно системам с кислородом воздуха, трибутилборан (Bu_3B) совместно с *n*-хинонами способствует протеканию контролируемой (со)полимеризации с обратимым ингибированием. Несомненным преимуществом этих систем является отсутствие неконтролируемого автоокисления борана, что повышает эффективность контроля процесса (со)полимеризации.

Степень разработанности темы исследования. Впервые исследования полимеризации под действием органоборанов и *n*-хинонов были проведены в 60-х годах прошлого века. В работах В.А. Додонова с сотр., было уделено внимание механизму полимеризации и влиянию соотношения компонентов на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Впервые была показана принципиальная возможность реализации псевдоживой радикальной полимеризации метилметакрилата (**ММА**) в присутствии систем Bu_3B –*n*-хинон, а также установлено, что природа *n*-хинона в значительной степени влияет на развитие контролируемого характера процесса, однако к настоящему времени остаются нерешенными вопросы, связанные с механизмом (со)полимеризации и влияния компонентов системы Bu_3B –*n*-хинон на реализацию обратимого ингибирования при полимеризации широкого круга мономеров. Практически открытым остается вопрос о возможностях использования систем Bu_3B –*n*-хинон макромолекулярном дизайне.

Цель работы заключалась в систематическом исследовании процесса (со)полимеризации широкого круга виниловых мономеров в присутствии Bu_3B и различных *n*-хинонов, использования этих систем для синтеза сополимеров с различным строением и архитектурой цепи.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

¹ Заремский, М.Ю. Системы органобораны – кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, Е.С. Гарина, М.Е. Гурский, Ю.Н. Бубнов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55. – № 5. – С. 601-624.

1) всестороннее исследование гомополимеризации стирола, метилакрилата (МА) и *трет*-бутилакрилата (ТБА) в присутствии Vz_3V и различных *n*-хинонов с целью выявления оптимальных условий для реализации механизма обратимого ингибирования, изучение кинетических особенностей полимеризации, молекулярно-массовых характеристик полимеров, их структуры и способности к реинициированию полимеризации;

2) изучение термического поведения полимеров, образующихся в условиях псевдоживой радикальной полимеризации в присутствии системы Vz_3V – *n*-хинон, установление влияния условий синтеза на термическую стабильность полимеров;

3) синтез блок-сополимеров за счет “оживления” активных макромолекул, установление оптимальных условий для получения высокомолекулярных узкодисперсных блок-сополимеров, изучение их физико-механических свойств;

4) исследование совместной полимеризации широкого круга мономерных пар (стирол–ММА, стирол–ТБА, стирол–ВА, ММА–*n*-бутилакрилат (БА)) в присутствии Vz_3V и различных *n*-хинонов, включающее изучение влияния компонентов системы на реализацию механизма обратимого ингибирования и молекулярно-массовые характеристики сополимеров;

5) изучение факторов, влияющих на состав и микроструктуру (со)полимеров, полученных в присутствии системы Vz_3V –*n*-хинон;

6) разработка и оптимизация нового подхода к созданию привитых сополимеров на основе полисахаридов (крахмал) и синтетических полимеров с использованием боралкилов и *n*-хинонов, изучение их теплофизических и поверхностных свойств.

Научная новизна. В работе впервые проведено систематическое исследование закономерностей радикальной (со)полимеризации следующих мономеров и мономерных пар в присутствии Vz_3V и различных *n*-хинонов: стирол, МА, ТБА, стирол–ММА, стирол–ТБА, стирол–ВА, ММА–БА. Установлено, что решающую роль в реализации механизма контролируемой (со)полимеризации играет ингибирующая способность *n*-хинона. Показано, что механизм обратимого ингибирования при (со)полимеризации реализуется за счет многократных актов диссоциации-рекомбинации макромолекул с активной борарилоксильной терминальной группой. Впервые показано, что использование Vz_3V в комплексе с *n*-хинонами приводит к совместному действию эффектов координирования и избирательной сольватации макромолекул мономерами, зависящему от природы мономеров. Предложен двухстадийный метод гомогенной, управляемой привитой сополимеризации МА на крахмал под действием Et_3V и 1,4-бензохинона.

Теоретическая и практическая значимость работы. Найдены условия контролируемого синтеза гомополимеров с использованием системы Vz_3V –*n*-хинон, обладающих повышенной термической стабильностью, изучена структура полимеров, их способность к ринициированию полимеризации. Разработана методика получения высокомолекулярных узкодисперсных блок-сополимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами. Предложен вариант контролируемой радикальной сополимеризации, при которой возможно регулировать не только ММ и состав, но также микроструктуру сополимеров. Синтезированы композиционно-однородные градиентные сополимеры стирола с ВА и ТБА. Гидролизированные производные последних обладают способностью к формированию устойчивых монослоев на границе раздела вода-воздух. Разработана концепция получения привитых сополимеров крахмала с синтетическими мономерами (МА), достоинством которой является гомогенность, селективность, а также возможность регулирования длины цепи синтетического

полимера. Полученный амфифильный сополимер обладает повышенной термической стабильностью.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись мономеры (стирол, ММА, МА, ТБА, БА, ВА), гомо- и сополимеры на их основе, а также природный полисахарид – крахмал. В качестве радикальных инициаторов использовались динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК). Органобораны – Et_3B и Bu_3B , *n*-хиноны – 1,4-нафтохинон (НХ), 2,3-диметилбензохинон (ДМБХ), 2,5-ди-*трет*-бутилбензохинон (ДТБХ), дурохинон (ДХ), 1,4-бензохинон (БХ). (Со)полимеризацию осуществляли в запаянных ампулах и в технике Шленка. Процессы и продукты синтеза изучали с помощью методов УФ-, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии (MALDI TOF), гель-проникающей хроматографии (ГПХ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии. В работе также были использованы методы вискозиметрии, дилатометрии, титрования и смачивания. Поведение пленок сополимеров на границе раздела фаз вода-воздух исследовали с помощью пленочных весов Ленгмюра методом пластинки Вильгельми. Физико-механические свойства пленок блок-сополимеров определяли с помощью универсальной испытательной машины.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты исследования кинетики гомополимеризации стирола, МА, ТБА в присутствии Bu_3B и ряда *n*-хинонов, молекулярно-массовых характеристик полимеров, их строение и реинициирующие способности;
- данные термогравиметрического анализа гомополимеров, полученных под действием системы Bu_3B – *n*-хинон;
- получение высокомолекулярных узкодисперсных блок-сополимеров стирола и ММА, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами;
- результаты исследования сополимеризации стирола с ММА, ТБА, ВА, ММА и БА в присутствии системы Bu_3B –*n*-хинон, данные по микроструктуре сополимеров стирол-ММА и ММА-БА, поверхностные свойства гидролизированных образцов сополимеров стирола и ТБА;
- оригинальный метод получения привитых сополимеров крахмала и МА, результаты исследования их теплофизических и поверхностных свойств.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 30 работ в виде статей и тезисов докладов на конференциях различного уровня. Международные: Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects (Nizhny Novgorod, 2013), Frontiers in Polymer Science (Riva del Garda, Italy, 2015), European Polymer Federation Meeting (Dresden, Germany, 2015), Amphiphilic Polymers, Networks, Gels and Membranes (Budapest, Hungary, 2015), Modern Problems of Polymer Science (Saint-Petersburg, 2015, 2016, 2017), Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges (Nizhny Novgorod, 2015), IX and X International conferences of young scientists on chemistry “Mendeleev-2015, 2017” (Saint-Petersburg, 2015, 2017), Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry RTAC-2016 (Saint-Petersburg, 2016), Всероссийские: Шестая и Седьмая Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2014, 2017” (Москва, 2014, 2017), Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014 (Москва, 2014), Десятая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых “Современные проблемы науки о

полимерах” (Санкт-Петербург, 2014), Достижения и проблемы современной химии (Санкт-Петербург, 2014), XIX и XX Всероссийские конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2016, 2017).

Личный вклад автора являлся основополагающим на всех этапах работы и состоял в выборе направления исследований, разработке путей для их решения, проведении исследований, интерпретации и обобщении полученных данных. Все экспериментальные результаты получены при непосредственном участии автора.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. Гришину И.Д. за проведение исследований методом MALDI TOF, к.х.н. Куропатову В.А. за помощь и консультации при проведении ЭПР-исследований, к.х.н. Малышевой Ю.Б. и аспиранту Грачевой Ю.А. за помощь в проведении ЯМР-исследований, д.х.н. Маркину А.В. за проведение анализов (со)полимеров методами ДСК и термогравиметрии, д.х.н. Замышляевой О.Г. за помощь при изучении поверхностных свойств сополимеров, аспирантам Зотовой О.С. и Куликову Е.Е. за помощь в решении практических вопросов, аспиранту Войтович Ю.В. за моральную поддержку, позитивное мышление и хорошее настроение. Автор выражает искреннюю признательность к.х.н. Кузнецовой Ю.Л. за участие в обсуждении результатов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 201 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, списка цитируемой литературы, включающего 247 наименований. Работа содержит 87 рисунков и 53 таблицы.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1-4, 9 паспорта специальности 02.00.06 –высокомолекулярные соединения, химические науки.

Работа выполнена при поддержке программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ 675ГУ1/2013 в 2013-2014 гг. и № 5116ГУ2/2014-2015 в 2014-2015 гг.), программы У.М.Н.И.К.-НН Министерства Промышленности и Инноваций Нижегородской области (№ 557-10 в 2013-2014 гг.); научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (№ 4.1537.2014К).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

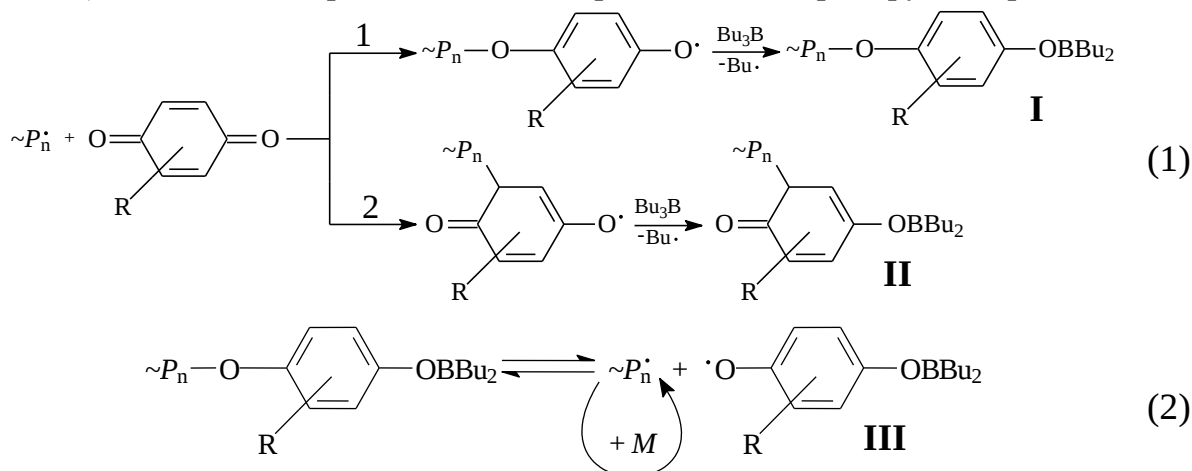
Во *Введении* обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. В *Литературном обзоре* рассмотрены существующие системы на основе алкилборанов совместно с кислородом воздуха, органическим и элементоорганическим пероксидами и *n*-хинонами, используемые в радикальной (со)полимеризации. Обсуждены и обобщены существующие данные по механизму (со)полимеризации под действием указанных систем, и макромолекулярному дизайну. В *Экспериментальной части* приводятся методики синтеза и очистки использованных в работе веществ, описаны методики получения (со)полимеров, анализа, физико-химические методы исследования, использованные в работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Особенности гомополимеризации мономеров винилового ряда в присутствии системы Bu₃B – *n*-хинон

1.1. Радикальная полимеризация стирола в присутствии системы Bu₃B–*n*-хинон

Ранее было показано, что процесс полимеризации MMA в присутствии системы Bu₃B–*n*-хинон протекает по двум направлениям, которые реализуются одновременно (реакция 1). В результате присоединения макрорадикала по связи C=O *n*-хинона и последующего радикального замещения на атоме бора, образуется аддукт (I) (макроинициатор), способный обратимо гомолитически диссоциировать по связи C–O (реакция 2), обеспечивая протекание полимеризации в контролируемом режиме.

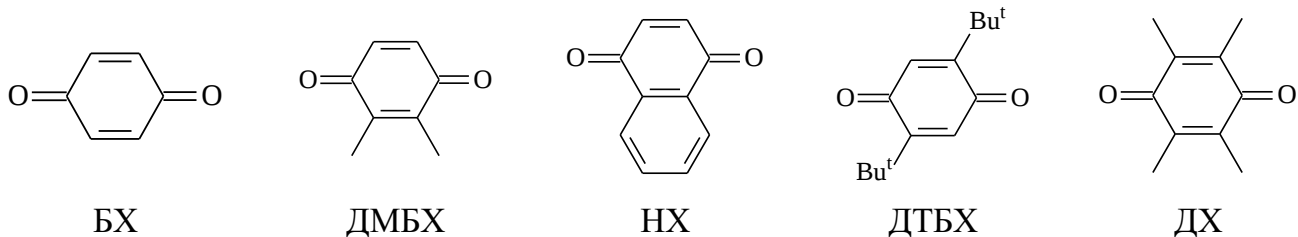


При полимеризации MMA в присутствии *n*-хинонов с высокой константой ингибирования происходит присоединение макрорадикала по связи C=C *n*-хинона (реакция 1) и образование аддукта (II), приводящего к образованию “мертвого” полимера и уширению ММР. В отличие

от макрорадикалов ПММА, радикалы роста ПС взаимодействуют с *n*-хинонами исключительно по карбонильной группе, что позволяет предположить возможность получения ПС с более узким ММР за счет реализации преимущественно псевдоживого механизма. Исследование полимеризации стирола и других мономеров проводились с использованием следующих *n*-хинонов:

Табл. 1. Характеристики *n*-хинонов

<i>n</i> -хинон	$k_z \cdot 10^{-3},$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	ΣV	$E_{1/2}, \text{В}$
БХ	108	0	–0.71
ДМБХ	23.4	0.52	–0.59
НХ	10.5	0.52	–0.50
ДТБХ	0.91	1.24	–0.56
ДХ	0.93	1.08	–0.48



Их основные характеристики – константы ингибирования (k_z), редокс-потенциалы ($E_{1/2}$) и суммы стерических констант Чартона (ΣV), характеризующих экранирование

карбонильных групп *n*-хинонов, приведены в табл. 1. При полимеризации стирола в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.25 мол.% *n*-хинонов и 0.80 мол.% Bu_3V наблюдается увеличение начальной скорости по сравнению с полимеризацией в отсутствие *n*-хинонов, при этом независимо от природы последнего скорость процесса характеризуется близкими значениями. Причиной повышения скорости полимеризации является протекание реакции $\text{S}_{\text{R}}2$ -замещения на атоме бора, приводящее к увеличению количества реакционных центров (реакция 1). Использование Bu_3V совместно с *n*-хинонами при полимеризации стирола приводит к вырождению ингибирующего действия *n*-хинонов за счет активной передачи цепи. В результате этих взаимодействий на конце макромолекул образуются активные борарилокисильные группы (I), способные обратимо гомолитически диссоциировать по реакции 2. Из рис. 1 видно, что при использовании ДХ и ДТБХ наблюдается замедление при достижении 50%-ой конверсии; введение НХ или ДМБХ приводит к повышению скорости полимеризации после достижения конверсии 60% и, наконец, Bu_3V и БХ не влияет на ход кинетических кривых. Изменения скорости полимеризации связаны с различной ингибирующей способностью *n*-хинонов (табл. 1), а также способностью образующихся полимеров-макроинициаторов возобновлять процесс полимеризации за счет протекания реакции (2).

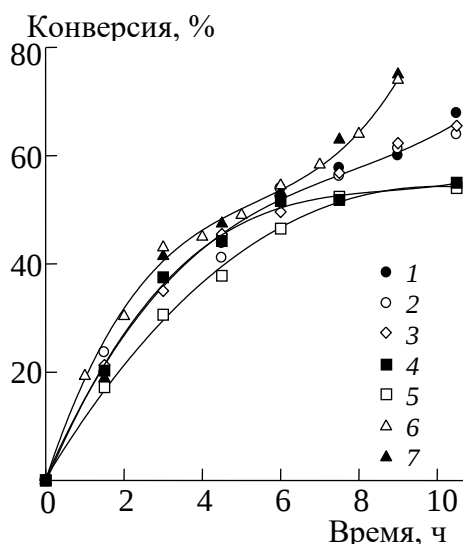


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при полимеризации стирола при 80°C, инициируемой 0.10 мол.% ДАК (1), в присутствии 0.80 мол.% Bu_3V (2), а также 0.80 мол.% Bu_3V и 0.25 мол.% БХ (3), ДТБХ (4), ДХ (5), ДМБХ (6) и НХ (7)

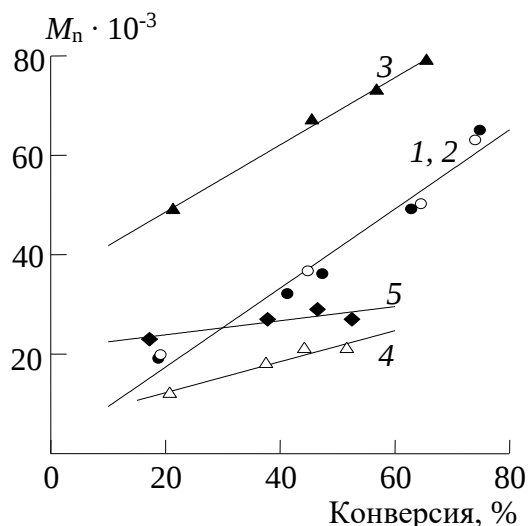


Рис. 2. Зависимость M_n от конверсии при полимеризации стирола при 80°C в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Bu_3V и 0.25 мол.% ДМБХ (1), НХ (2), БХ (3), ДТБХ (4) и ДХ (5)

Для подтверждения данной гипотезы были изучены молекулярно-массовые характеристики полистирола (ПС) (рис. 2). Как следует из рис. 2, ММ полимера линейно увеличивается с ростом конверсии, что является одним из признаков псевдоживой радикальной полимеризации. Кривые молекулярно-массового распределения для всех полимеров, полученных с использованием *n*-хинонов сдвигаются в область более высоких молекулярных масс, однако лишь при использовании НХ и ДМБХ наблюдается сужение кривых ММР и уменьшение параметра полидисперсности (от $M_w/M_n \sim 2$ на начальных конверсиях до 1.7 на конверсии 70%). Важнейшей особенностью полимеров, полученных методами псевдоживой полимеризации, является способность возобновления процесса при добавлении новой порции мономера (вторичная или пост-

полимеризация). При пост-полимеризации под действием макроинициаторов на основе ДМБХ и НХ – кривые ММР пост-полимеров равномерно смещаются с повышением конверсии в область более высоких ММ (рис. 3), при этом мода, соответствующая исходному макроинициатору, отсутствует. ПС, синтезированный в присутствии различных *n*-хинонов, был использован в качестве макроинициатора. Кривые ММР ПС, полученного в присутствии макроинициаторов на основе ДХ и ДТБХ, имеют бимодальный характер – появление второй моды связано с низкой иницирующей способностью ПС-макроинициаторов на основе этих *n*-хинонов, что подтверждается данными “первичной” полимеризации: неизменность в ММ с конверсией характеризует эти макроинициаторы как неэффективные.

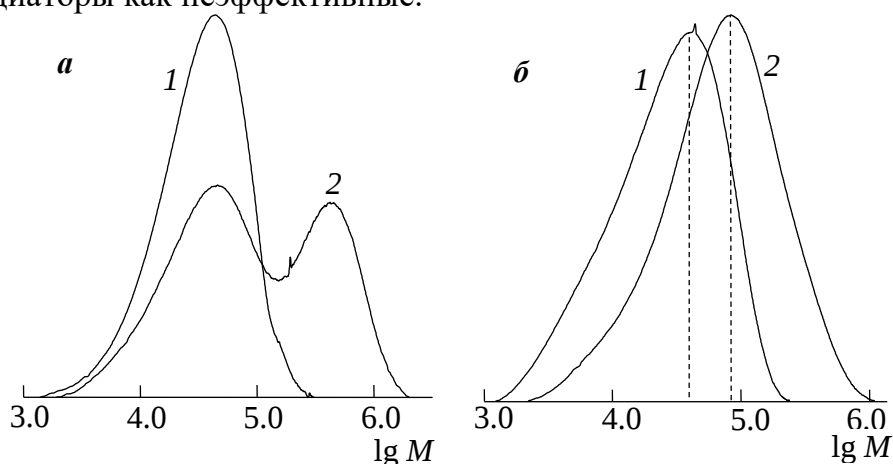


Рис. 3. Кривые ММР ПС-макроинициаторов (1), полученных при 80°C в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Вu₃В, 0.25 мол.% ДХ (а), ДМБХ (б); а также продуктов пост-полимеризации (2), выделенных на конверсиях 5.15 (а), и 7.6 % (б). Время пост-полимеризации 3 ч

Для доказательства строения терминальных групп макромолекул ПС-макроинициатора, полученного с участием ДМБХ и НХ, и ответственного за развитие псевдоживого процесса было проведено их исследование методом MALDI-TOF. На рис. 4 приведен фрагмент масс-спектра ПС, полученного в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Вu₃В, 0.25 мол.% ДМБХ. В зависимости от природы *n*-хинона в цепи полимера детектируется различное количество их интернальных фрагментов, однако при этом строение концевых групп соответствует аддуктам (I).

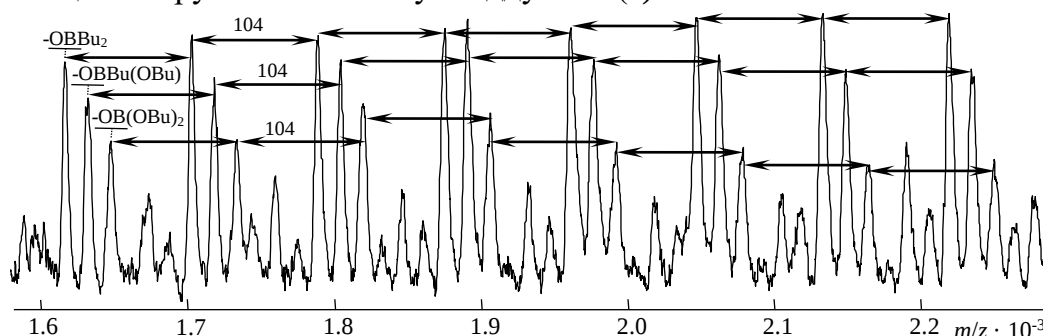


Рис. 4. Фрагмент масс-спектра ПС, полученного в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Вu₃В, 0.25 мол.% ДМБХ при 80°C. Конверсия 19.3%, $M_n = 19.7 \cdot 10^3$

Совокупность полученных результатов позволяет констатировать, что решающую роль *n*-хинонов в полимеризации играют их ингибирующие способности, а также стерическая затрудненность. Влияние последней сводится к стабилизации феноксильного радикала, образующегося при взаимодействии хинона с радикалом роста.

Из результатов, полученных при полимеризации стирола, следует, что наиболее оптимальными являются *n*-хиноны (ДМБХ и НХ), занимающие “среднее” положение по этим двум характеристикам. Для более точного подтверждения предложенных механизмов представляется необходимо изучить поведение системы Vn_3V –*n*-хинон при полимеризации других мономеров.

1.2 Радикальная полимеризация алкилакрилатов в присутствии каталитической системы Vn_3V –*n*-хинон

Алкилакрилаты в отличие от стирола и ММА обладают более высокой активностью в радикальной полимеризации. В связи с этим регулирование скорости процесса и ММ полиакрилатов является более трудоемкой задачей. В связи с этим полимеризацию проводили 25°C и использовали низкотемпературный инициатор ЦПК. Полимеризация МА и ТБА в присутствии Vn_3V и *n*-хинонов сопровождается вырождением ингибирующего действия *n*-хинона за счет протекания реакции 1. Полимеризация МА, иницируемая 0.10 мол.% ЦПК с добавлением 0.80 мол.% Vn_3V и 0.25 мол.% *n*-хинонов, протекает без гель-эффекта, а кинетические зависимости полимеризации МА в присутствии системы Vn_3V –*n*-хинон находятся в соответствии с ингибирующими способностями последних.

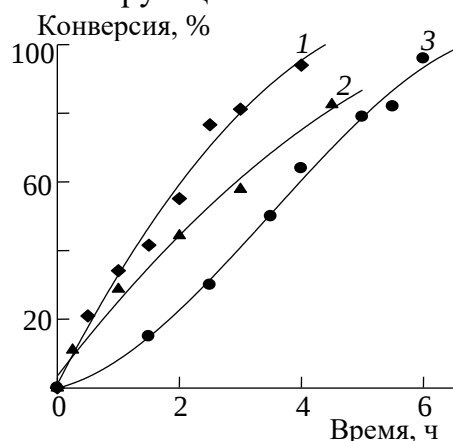


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации МА, иницируемой 0.10 мол.% ЦПК при 25°C в присутствии 0.80 мол.% Vn_3V и 0.25 мол.% *n*-хинонов: НХ (1); ДМБХ (2); БХ (3)

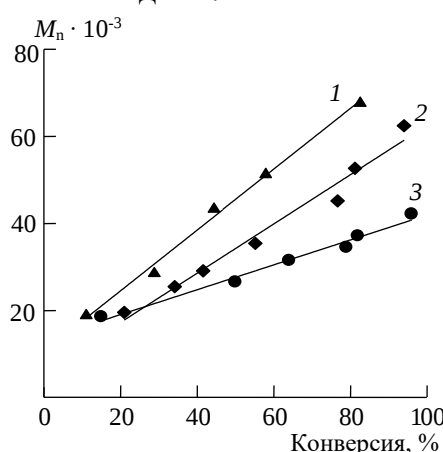


Рис. 5. Зависимость M_n от конверсии при полимеризации МА при 25°C в присутствии 0.10 мол.% ЦПК, 0.80 мол.% Vn_3V и 0.25 мол.% *n*-хинонов: ДМБХ (1), НХ (2), БХ (3)

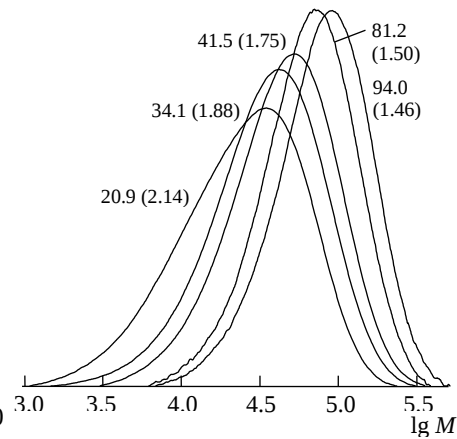


Рис. 6. Кривые ММР образцов ПМА, полученных при 25°C в присутствии 0.10 мол.% ЦПК, 0.80 мол.% Vn_3V и 0.25 мол.% НХ. Рядом с кривыми отмечены значения конверсии и параметры полидисперсности (в скобках)

Среднечисловая ММ полиметакрилатов, образующихся в присутствии Vn_3V и различных *n*-хинонов, линейно повышается с конверсией (рис. 5), а кривые ММР полимеров, полученных с использованием НХ и ДМБХ, равномерно смещаются в область высоких ММ, при этом наблюдается их сужение – параметр полидисперсности ПМА, выделенного на конверсии 94%, составляет $M_w/M_n = 1.46$ (рис. 6). Использование БХ приводит к уширению ММР полимеров, что связано с нарушением псевдоживого характера полимеризации вследствие образования значительного количества “мертвого” полимера (II) и трудности в “оживлении” аддуктов обратимого

ингибирования (I), что было показано при поведении выделенных полимеров в пост-полимеризации и методом УФ-спектроскопии.

При использовании *n*-хинонов с низкой ингибирующей способностью (ДХ, ДТБХ) гель-эффект подавить не удается; за 15 мин конверсия МА достигает 60%, а среднемассовая ММ образующегося ПМА составляет более $5 \cdot 10^5$.

В УФ-спектрах образцов ПМА и ПТБА, синтезированных в присутствии ДМБХ и БХ, присутствует полоса поглощения с максимум 242 нм, соответствующая ароматическим структурам I. Аддукты с этой терминальной группой направляют процесс полимеризации по механизму обратимого ингибирования. В масс-спектре ПМА, полученного с участием НХ (рис. 7), можно выделить два типа “триад” – полимерных продуктов, различающихся типом концевых групп. Эти “триады” соответствуют полимерам, полученным в результате присоединения циклогексидилокислительного радикала, который образуется при распаде ЦПК, или бутильного радикала, который выделяется при взаимодействии кислород-центрированных радикалов с боралкилом. В обоих случаях происходит обрыв цепи на *n*-хиноне с последующим S_R2 -замещением. Внутри каждой “триады” пики различаются на 16 ед., что отвечает атому кислорода, встраивающемуся в цепь за счет окисления боруглеродных связей, которое неизбежно происходит при хранении. Результаты анализа данного спектра приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в цепи ПМА встраивается только одна молекула НХ. Аналогичные результаты были получены и для других хинонов (БХ, ДМБХ). В структуре молекул ПМА-макроинициаторов также содержатся боралкильные фрагменты.

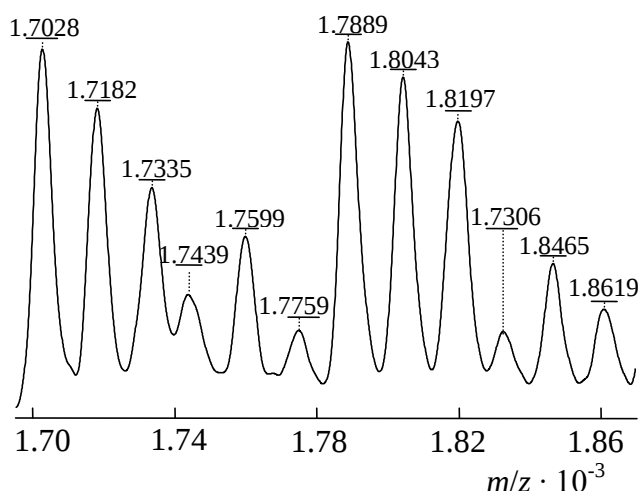
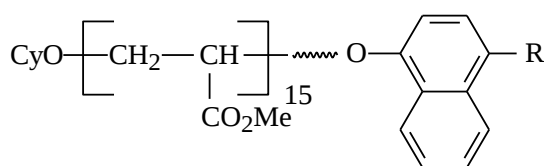


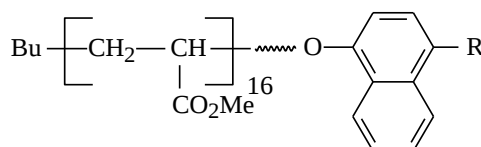
Рис. 7. Фрагмент масс-спектра ПМА, полученного с использованием 0.10 мол.% ЦПК, 0.80 мол.% Bu₃B, 0.25 мол.% НХ при 25°C. Конверсия 20.9 %, $M_n = 19.5 \cdot 10^3$

Табл. 2. Результаты анализа масс-спектра ПМА

Структура полимера	m/z	$MM_{теор}$
1a	1702.7	1696.0
1б	1718.2	1712.0
1в	1733.0	1727.0
2a	1743.9	1739.0
2б	1759.9	1755.0
2в	1775.9	1771.0



1a-в



2a-в

1, 2: R = OBu₂ (a), OB(OBu)Bu (б), OB(OBu)₂ (в)

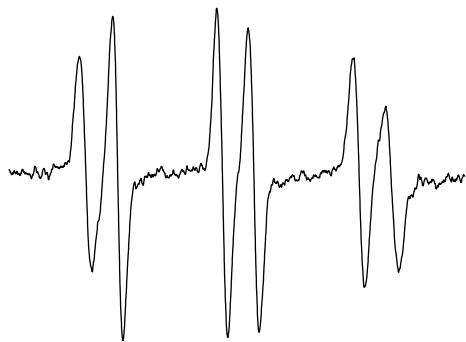


Рис. 8. ЭПР-спектр радикалов роста, образующихся при диссоциации ПМА-макроинициатора за 30 мин, $a_N = 1.432$ Тл, $a_H = 0.325$ Тл

промежуточное положение в ряду реакционной способности. Использование слабых ингибиторов ДХ и ДТБХ не приводит к подавлению гель-эффекта, а при добавлении сильного ингибитора БХ развитие псевдоживой полимеризации затруднено в силу образования большого количества “мертвого” полимера (II) и трудности оживления полимера – макроинициатора (I).

Анализ результатов по пост-полимеризации, приводит к выводу, что реиницирование осуществляется только за счет диссоциации ароматических фрагментов II по реакции (2), о чем свидетельствуют данные ЭПР-спектра (рис. 8). Наибольшей активностью обладают ПМА-макроинициаторы, полученные с участием ДМБХ и НХ. Для пост-полимеров, полученных на макроинициаторе на основе БХ, характерно бимодальное ММР, что указывает на наличие значительной доли “мертвого” полимера.

Таким образом, полимеризация МА и ТБА в присутствии системы $\text{Bu}_3\text{B}-n$ -хинон имеет признаки псевдоживого процесса. При этом наиболее эффективными медиаторами роста цепи выступают хиноны (НХ и ДМБХ), занимающие

2. Термическое поведение полимеров, полученных с использованием системы $\text{Bu}_3\text{B}-n$ -хинон

Использование методов псевдоживой радикальной полимеризации, как правило, приводит к повышению термической стабильности полимеров. Нами рассмотрены возможности повышения термической стабильности полимеров, полученных с участием системы $\text{Bu}_3\text{B}-n$ -хинон.

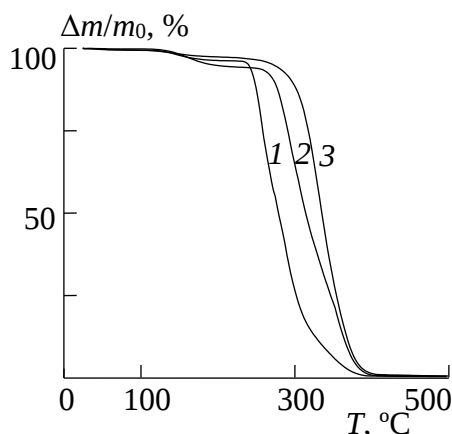


Рис. 9. Кривые термогравиметрии ПММА, полученного в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Bu_3B , и 0.25 мол.% ДХ (2) и НХ (3); ПММА, полученного традиционной радикальной полимеризацией в массе (1)

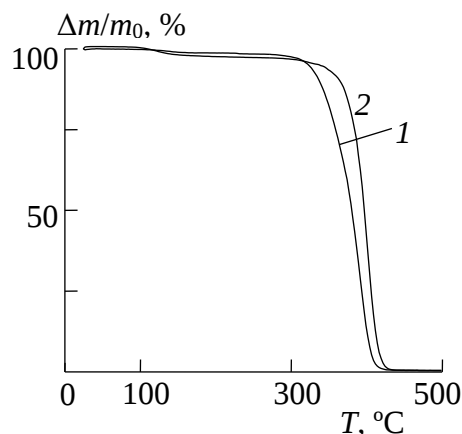


Рис. 10. Кривые термогравиметрии ПС, полученного в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Bu_3B , и 0.25 мол.% ДМБХ (2); ПС, полученного традиционной радикальной полимеризацией в массе (1)

Для изучения термического поведения полимеров были использованы образцы ПС, ПММА и ПМА, полученные в присутствии 0.10 мол.% инициатора (ДАК, ЦПК), 0.80

мол.% Bu_3V и 0.25 мол.% *n*-хинонов, а также путем традиционной полимеризации в массе. Полимеры, полученные в присутствии системы Bu_3V –*n*-хинон, обладают повышенной термической стабильностью (рис. 9, 10), которая напрямую связана с ингибирующей способностью *n*-хинона, использованного при синтезе, – устойчивость полимеров тем больше, чем выше константа ингибирования *n*-хинона. Из рис. 9 видно, что термораспад ПММА, полученного обычной радикальной полимеризацией, протекает в более широком интервале температур по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии Bu_3V и НХ, для которых активная термодеструкция протекает в более узком интервале температур. Исследование термического поведения ПС и ПМА показало, для них характерна та же тенденция, что и для ПММА. Повышение термической стабильности полимеров, полученных полимеризацией в присутствии системы Bu_3V – *n*-хинон, связано с наличием терминальных групп (I) и (II), препятствующих иницированию термической деструкции полимеров, а увеличение концентрации этих групп в полимере путем повышения концентрации *n*-хинонов в процессе синтеза способствует повышению термической стабильности полимеров.

3. Блок-сополимеризация, иницируемая макроинициаторами, полученными с участием системы Bu_3V –*n*-хинон

Как было показано выше, полимеры, полученные в присутствии системы Bu_3V –*n*-хинон, обладают высокой активностью в пост-полимеризации, что создает предпосылки к получению и блок-сополимеров. Для синтеза блок-сополимеров ПС–ПММА были использованы макроинициаторы ПС на основе НХ и ДМБХ. Из рис. 11 видно, что кривые ММР исходного макроинициатора унимодальны, в процессе получения блок-сополимеров стирола и ММА распределение становится бимодальным – площадь моды исходного макроинициатора уменьшается, а мода, отвечающая блок-сополимеру, смещается в область более высоких ММ. Следует отметить, что при использовании ПС-макроинициатора, синтезированного в присутствии НХ, остается незначительное количество непрореагировавшего макроинициатора. После очистки селективным

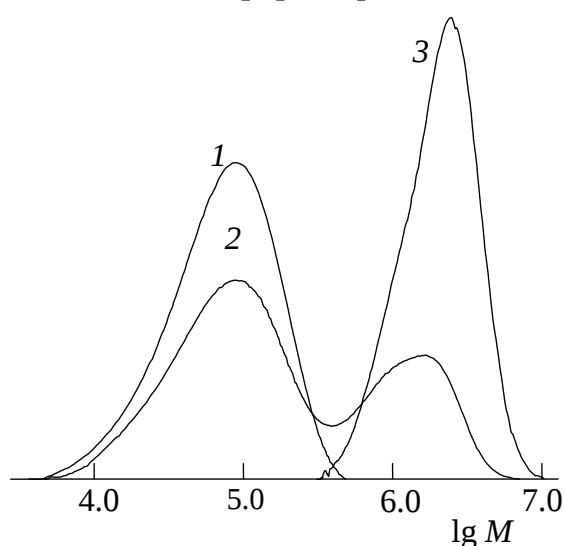


Рис. 11. Кривые ММР ПС-макроинициатора на основе ДМБХ (1) и продуктов блок-сополимеризации стирола и ММА, выделенных на конверсиях 51.2 (2) и 80.0% (3), $T = 100^\circ\text{C}$

экстрагированием на аппарате Сокслета блок-сополимера от фракции непрореагировавшего ПС-макроинициатора, методом ^1H ЯМР-спектроскопии был определен его состав. Использование ДМБХ, в отличие от НХ, позволяет получать блок-сополимеры с более высоким содержанием ПС. Последнее хорошо согласуется с тем, что при использовании НХ остается непрореагировавший макроинициатор. Пленки блок-сополимеров были подвергнуты физико-механическим испытаниям. Оказалось, что при одинаковом составе и ММ, но различной архитектуре цепи композиционно однородные блок-сополимеры обладают большим напряжением при разрыве ($\sigma_{\text{max}} = 27\text{--}34$ МПа) по сравнению со статистическими сополимерами того же состава и той же ММ ($\sigma_{\text{max}} = 16\text{--}17$ МПа).

4. Статистическая сополимеризация в присутствии систем Bu_3B –*n*-хинон

4.1. Сополимеризация стирола и ММА

Для изучения радикальной сополимеризации стирола и ММА нами были выбраны *n*-хиноны, существенно различающиеся по ингибирующей способности и экранированию карбонильной группы – НХ и ДХ (табл. 1). На первом этапе были определены относительные активности мономеров в присутствии Bu_3B и *n*-хинонов. Возможной причиной изменения констант сополимеризации является координирование растущих макрорадикалов с молекулой Bu_3B . Для более подробного изучения действия хинона нами был проведен ряд экспериментов по сополимеризации стирола с ММА в широком диапазоне составов мономерных смесей до глубоких степеней превращения. Установлено, что при проведении сополимеризации в присутствии Bu_3B совместно с ДХ скорость процесса увеличивается одновременно с повышением доли ММА в смеси. В случае НХ столь явно выраженная зависимость отсутствует. При изучении ММР образующихся сополимеров было обнаружено, что кривые ММР смещаются в область высоких ММ независимо от состава мономерной смеси, однако их сужение наблюдается только при избытке стирола в смеси (рис. 12).

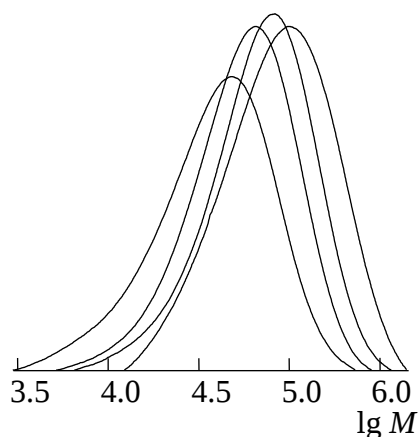


Рис. 12. Кривые ММР образцов сополимеров стирола и ММА, полученных при 80°C в присутствии 0.10 мол.% ДАК, 0.80 мол.% Bu_3B и 0.25 мол.% ДХ. Мольная доля ММА в мономерной смеси 0.48

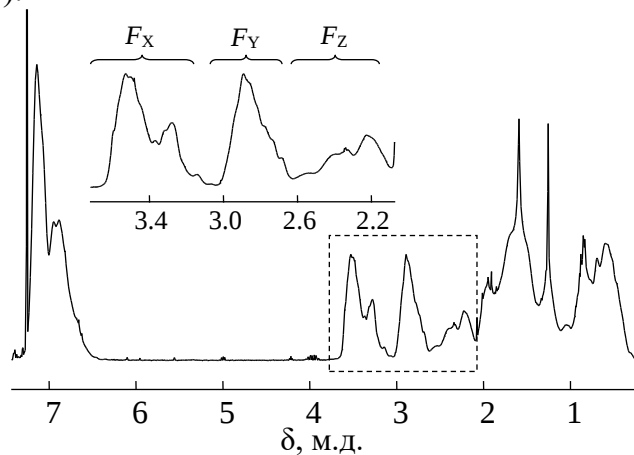


Рис. 13. ^1H ЯМР-спектр сополимера стирола и ММА. $\langle F_{\text{MMA}} \rangle = 0.45$

В случае системы Bu_3B –НХ, реализации механизма обратимого ингибирования препятствует образование “мертвого” полимера (II). Поскольку введение системы Bu_3B –*n*-хинон оказывает влияние на относительные активности мономеров, в соответствии с этим, должно изменяться и распределение мономерных звеньев в макромолекулах. Показано, что триадный состав сополимеров стирола и ММА, образующихся в присутствии Bu_3B и *n*-хинонов, может быть описан в рамках модели конечного звена. Вместе с тем, введение системы Bu_3B –*n*-хинон может повлиять на пространственное расположение звеньев. Для оценки влияния компонентов системы на микроструктуру цепи нами были определены параметры со-изотактичности (σ_{SM}). Под данной величиной понимается вероятность образования изотактической триады в результате присоединения звена мономера к изотактической диаде. Расчет проводили по расщеплению пика метокси-группы в ^1H ЯМР-спектре по уравнениям Ito-Yamashita (рис. 13).

<i>n</i> -хинон	—	—	ДХ	НХ
Bu ₃ B, мол. %	—	0.80	0.80	0.80
σ_{SM}	0.44	0.53	0.55	0.61

Как показано, введение Bu₃B и Bu₃B совместно с *n*-хинонами приводит к увеличению параметра σ_{SM} , что свидетельствует о повышении количества изотактических триад. Дополнительное повышение σ_{SM} в присутствии *n*-хинонов может быть связано с влиянием механизма обратимого ингибирования на микроструктуру цепи сополимера. Таким образом, проведение сополимеризации стирола и ММА в присутствии системы Bu₃B–*n*-хинон влияет на кинетику, состав, ММ, и на микроструктуру сополимеров.

4.2 Сополимеризация стирола и ТБА

Сополимеры на основе стирола и акриловой кислоты могут быть получены напрямую сополимеризацией мономерной пары или путем полимераналогичных превращений сополимеров стирола с некоторыми акрилатами. Синтез подобных сополимеров с использованием систем на основе борорганических соединений напрямую невозможен, поскольку боралкилы взаимодействуют с кислотами с образованием борных эфиров кислот. В связи с этим для получения афмифильных сополимеров стирола и акриловой кислоты нами был использован путь синтеза, связанный с последующим гидролизом сополимеров ТБА.

Анализ литературных данных по значениям констант сополимеризации стирола и ТБА свидетельствует о том, что относительная активность мономеров существенно зависит от условий проведения процесса полимеризации. Поэтому на первом этапе работы нами получены кривые состава сополимера стирол–ТБА и рассчитаны относительные активности мономеров (табл. 3). При сополимеризации

Табл. 3. Относительные активности стирола (M₁) и ТБА (M₂) при сополимеризации в присутствии 0.10 мол. % ДАК, 0.32 мол. % C₁₂H₂₅SH, 0.80 мол. % Bu₃B, и 0.25 мол. % *n*-хинонов при 70°C

Тип регулятора ММ	r_1	r_2
—	0.63±0.02	0.06±0.01
C ₁₂ H ₂₅ SH	0.66±0.02	0.12±0.01
Bu ₃ B	0.62±0.02	0.17±0.01
Bu ₃ B–ДМБХ	0.64±0.01	0.36±0.01
Bu ₃ B–ДТБХ	0.62±0.01	0.31±0.01

избирательной сольватации. Действительно, в присутствии 0.32 мол. % C₁₂H₂₅SH приводит к увеличению активности ТБА, при снижении ММ сополимеров. Таким образом, использование системы Bu₃B–*n*-хинон способствует реализации двух эффектов, влияющих на активности мономеров и макро-радикалов: эффект координирования и Bootstrap-эффект. Адекватность полученных значений относительных активностей была доказана путем анализа триадного состава сополимеров. Установлено, что сополимеризация стирола и ТБА в присутствии Bu₃B и *n*-хинонов (ДМБХ, ДТБХ) протекает без автоускорения. Зависимость M_n от конверсии носит линейный характер (рис. 14) и зависит от ингибирующей способности *n*-хинона. При использовании сильного ингибитора ДМБХ наблюдается больший “прирост” ММ по сравнению со слабым ДТБХ. Из зависимостей среднего и мгновенного состава сополимера от конверсии можно утверждать, что при реализации псевдоживого характера процесса структура сополимеров глубокой конверсии можно охарактеризовать как близкую к градиентной. Сополимеры стирола и ТБА, полученные с использованием

в присутствии 0.80 мол. % Bu₃B активность ТБА и его содержание в сополимере увеличиваются, что связано с возникновением эффекта координирования радикала роста с Bu₃B. Использование систем Bu₃B–*n*-хинон способствует дополнительному увеличению активности акрилата. Причиной данных изменений является реализация Bootstrap-эффекта или эффекта

ДМБХ и ДТБХ, были испытаны в пост-полимеризации. Показано, что в обоих случаях наблюдается смещение моды “выросшего” полимера в область более высоких ММ, сопровождающееся уменьшением параметра M_w/M_n . Гидролизированные образцы сополимеров, полученных в присутствии системы Bu_3V –ДТБХ и 0.32 мол.% $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, были исследованы на автоматизированных весах Ленгмюра.

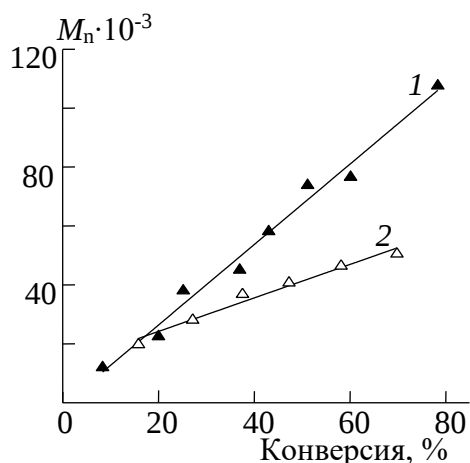


Рис. 14. Зависимость M_n от конверсии для сополимеров, образующихся при сополимеризации стирола и ТБА в присутствии 1) ДАК– Bu_3V –ДМБХ; 2) ДАК– Bu_3V –ДТБХ при 70°C; мольная доля стирола в смеси 0.22

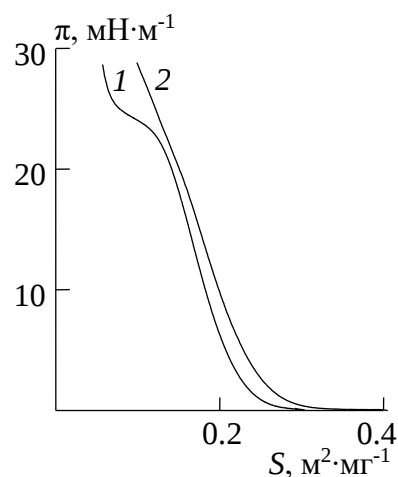


Рис. 15. Изотермы сжатия пленок сополимеров ПС–ПАК, полученных путем кислотного гидролиза сополимеров ПС–ПТБА, синтезированных в присутствии системы Bu_3V – ДТБХ (1) и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ (2)

Установлено, что пленки сополимеров, полученные в присутствии Bu_3V –ДТБХ, способны образовывать дисперсионно-жидкие пленки, на что указывает наличие плато на изотерме сжатия (рис. 15). Для данных макромолекул проявляется коллективное взаимодействие, приводящее к образованию молекулярных кластеров (поверхностных мицелл). Таким образом, градиентные сополимеры, полученные в присутствии системы Bu_3V – n -хинон, способны к самоорганизации, приводящей к увеличению устойчивости мономолекулярной пленки.

4.3 Особенности сополимеризации ММА и БА в присутствии Bu_3V и n -хинонов

Как упоминалось ранее, гомополимеризация ММА и алкилакрилатов, под действием систем Bu_3V – n -хинон, характеризуется наличием доли контролируемого процесса. В зависимости от n -хинона, возможно образование как активного (I), так и неактивного полимера (II), приводящего к уширению ММР. Ранее было показано, что сополимеризация алкил(мет)акрилатов со стиролом в присутствии Bu_3V и n -хинонов, приводит к реализации эффекта координирования, влияющего на относительные активности мономеров. С учетом возможности образования хиноидных фрагментов, а также координационного взаимодействия Bu_3V с радикалами роста алкил(мет)акрилатов, изучение совместной полимеризации ММА и БА представляет определенный интерес. Были получены кривые состава сополимера и рассчитаны относительные активности мономеров (табл. 4) при сополимеризации в массе в выбранных нами условиях. Введение в сополимеризацию 0.80 мол.% Bu_3V приводит к увеличению активности БА и уменьшению активности ММА. Это может быть обусловлено наличием координационного взаимодействия радикала роста с боралкилом. Использование n -

хинонов совместно с Bu_3V приводит к незначительному изменению относительных активностей мономеров независимо от природы хинона.

Табл. 4. Относительные активности ММА (M_1) и БА (M_2) при сополимеризации в присутствии 0.10 мол.% ЦПК, 0.80 мол.% Bu_3V , и 0.25 мол.% *n*-хинонов при 40°C

Добавка	r_1	r_2
–	2.00 ± 0.01	0.31 ± 0.02
Bu_3V	1.69 ± 0.02	0.60 ± 0.02
Bu_3V –НХ	1.51 ± 0.02	0.69 ± 0.03
Bu_3V –ДМБХ	1.52 ± 0.02	0.70 ± 0.04
Bu_3V –ДХ	1.59 ± 0.05	0.64 ± 0.04
Bu_3V –ДТБХ	1.56 ± 0.02	0.64 ± 0.02

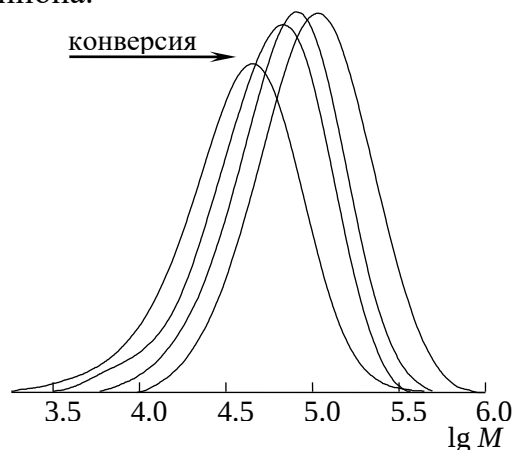


Рис. 16. Кривые ММР сополимеров ММА и БА, полученных из мономерной смеси $f_1 = 0.25$, под действием системы ЦПК– Bu_3V –ДМБХ при 40°C

В условиях отсутствия Bootstrap-эффекта подобные изменения могут быть связаны только с особенностями механизма сополимеризации. Для детального изучения влияния *n*-хинонов на сополимеризацию ММА и БА, нами были получены кинетические кривые сополимеризации в присутствии Bu_3V и *n*-хинонов при содержании ММА в мономерной смеси 25 и 77 мол.%. Установлено, что использование ДХ и ДТБХ не приводит к вырождению гелевого эффекта, что естественно связано с их низкими ингибирующими способностями. Сополимеризация ММА и БА в присутствии НХ и ДМБХ протекает без автоускорения независимо от состава мономерной смеси. При анализе молекулярно-массовых характеристик сополимеров обнаружено, что моды ММР равномерно смещаются в область высоких ММ с конверсией, однако их сужение наблюдается только при содержании ММА в смеси 25 мол.% (рис. 16). При увеличении доли ММА в смеси до 77 мол.% ММР сополимеров бимодальны, что связано с образованием значительного количества “мертвого” сополимера, что было подтверждено методом УФ-спектроскопии. Активность сополимеров-макроинициаторов в пост-полимеризации зависит от состава мономерной смеси, из которой они были получены. При изучении микроструктуры сополимеров ММА–БА, полученных в присутствии Bu_3V и различных *n*-хинонов установлено, что природа *n*-хинона влияет на параметр со-изотактичности сополимеров (σ_{MA}). Наиболее высокие значения этого коэффициента обнаруживаются при использовании НХ и ДМБХ (табл. 5). Иными словами, реализация контролируемой сополимеризации способствует регулированию микроструктуры цепи сополимера.

Табл. 5. Влияние компонентов системы на параметр со-изотактичности

Состав регулирующей добавки	σ_{MA}
–	0.38
Bu_3V	0.45
Bu_3V –ДХ	0.48
Bu_3V –ДТБХ	0.47
Bu_3V –НХ	0.55
Bu_3V –ДМБХ	0.57

С увеличением доли ММА в мономерной смеси, в сополимере преобладают триады синдио- и атактического строения. Для сополимеров, образующихся из смесей с избытком БА, наблюдается большее количество синдиотактических чередующихся триад и изотактических ММА-центрированных триад всех видов.

Таким образом, на реализацию механизма обратимого ингибирования при сополимеризации ММА и БА также

оказывает действие ингибирующая способность *n*-хинона. Показано, что в условиях контролируемой сополимеризации удается регулировать не только кинетику и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, но также и микроструктуру цепи.

4.4 Синтез градиентных сополимеров стирола и ВА в присутствии системы Bu_3V –*n*-хинон

Радикальная сополимеризация стирола и ВА протекает в режиме “dead-end”, т.е. по мере расхода инициатора в системе скорость снижается, в результате чего процесс сополимеризации заканчивается задолго до полного исчерпания мономеров в смеси, а сополимеры “предельной” конверсии характеризуются существенной композиционной неоднородностью. В связи с этим, сополимеризация мономеров различной активности в присутствии системы Bu_3V –*n*-хинон представляет интерес как с исследовательской точки зрения, так и с практической.

Исследование кинетики сополимеризации в широком диапазоне условий позволило установить наиболее оптимальные условия для получения сополимеров. Показано, что ММ сополимеров линейно повышается с конверсией одновременно с сужением ММР, что является характерным признаком протекания процесса по

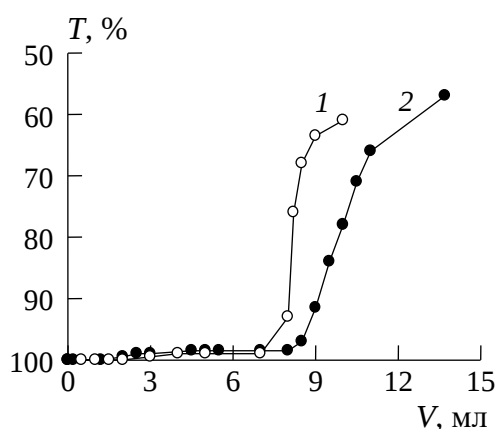


Рис. 17. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров стирола и ВА: 1 – градиентный сополимер; 2 – статистический сополимер

механизму обратимого ингибирования. Как упоминалось ранее, псевдоживой механизм не только позволяет получать высокомолекулярные продукты, но и синтезировать на глубоких конверсиях градиентный сополимер, состав которого равномерно меняется вдоль полимерной цепи. В отличие от сополимеров, получаемых традиционной радикальной сополимеризацией, в условиях обратимого ингибирования образуются сополимеры, характеризующиеся повышенной композиционной однородностью. Из кривых турбидиметрического титрования растворов сополимеров в ТГФ *n*-гептаном (рис. 17) видно, что сополимер, полученный в присутствии Bu_3V и ДМБХ, имеет более узкую область осаждения, что характеризует его как композиционно однородный.

4.5 Привитая полимеризация МА на крахмал в присутствии Et_3V и БХ

Крахмал является одним из наиболее доступных и распространенных полисахаридов, получаемых из возобновляемых источников сырья. Как и другие полисахариды, он термодинамически несовместим с большинством синтетических полимеров. Модифицированный крахмал имеет ряд уникальных свойств, обуславливающих его широкое применение, например, в качестве флокулянтов и суперабсорбентов. В данном разделе рассматривается разработка и оптимизация нового подхода к получению привитого сополимера крахмала и МА с использованием Et_3V и БХ, а также изучение его свойств.

Для синтеза привитых сополимеров с крахмалом нами была разработана схема, включающая два этапа – полимераналогичное превращение крахмала и привитая сополимеризация МА на крахмал. Первая стадия предусматривает борирование гидроксильных групп крахмала с целью получения его органорастворимой формы, а также для разделения линейных (амилоза) и разветвленных (амилопектин) цепей. На рис.

18 приведены ИК-спектры крахмала до и после борирования. В спектре борированного крахмала отчетливо различаются валентные колебания С–Н связей, что свидетельствует об увеличении количества связей данного типа. Терминальные карбонильные группы ($\sim 1640\text{ см}^{-1}$) полностью борятся, также просматриваются полосы, соответствующие новым связям В–С и В–О. ЯМР-спектры борированного крахмала получали в растворе CDCl_3 . Установлено, что пик в ^{11}B ЯМР-спектре крахмала смещен в область сильного поля на 32 м.д. относительно исходного Et_3B (86 м.д.). В ^1H ЯМР-спектре отчетливо проявляются протоны борэтильных групп (0.70–1.10 м.д.). В результате, был получен органорастворимый продукт-прекурсор, имеющий активные бор-углеродные связи.

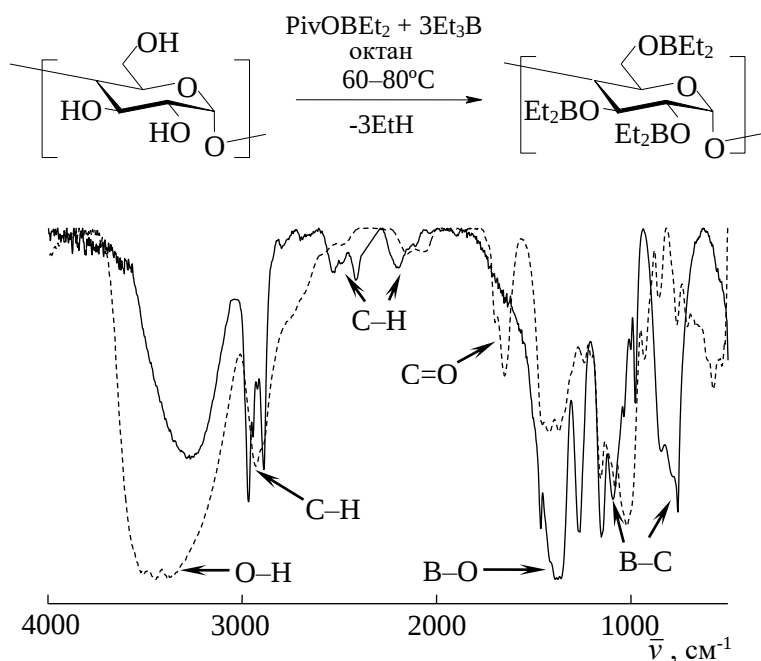
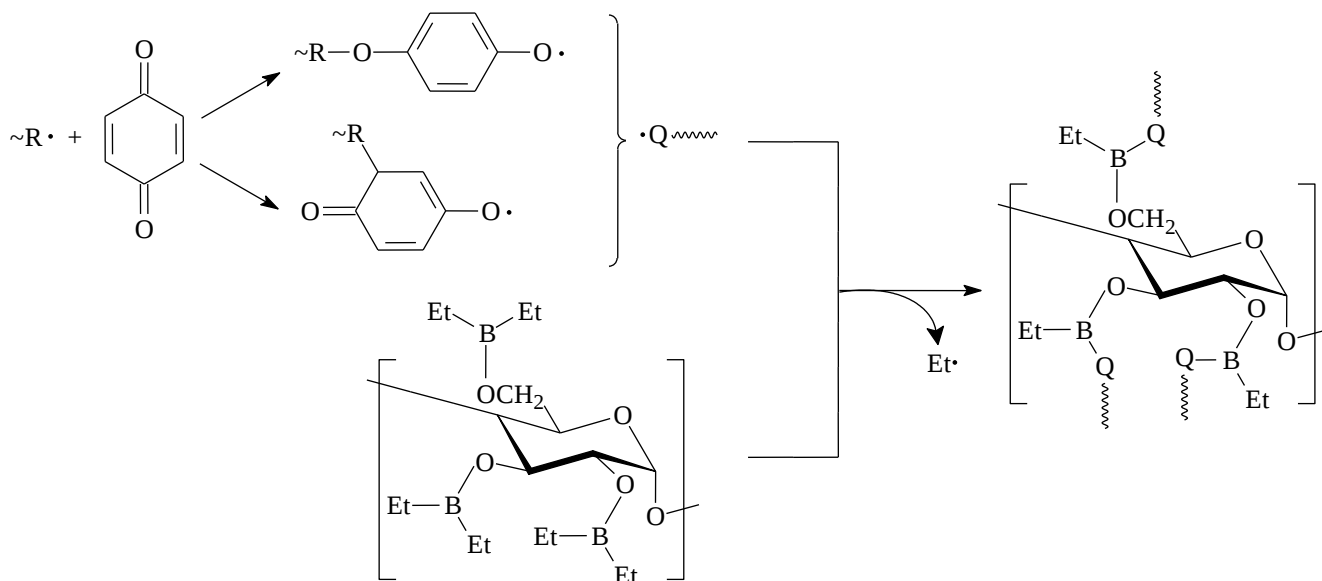


Рис. 18 ИК-спектры крахмала до (штриховая линия) и после борирования (сплошная линия)

снижению ММ цепей ПМА, что позволяет получать сополимеры с одинаковой длиной прививаемых цепей. Для определения молекулярно-массовых характеристик полимерных цепей, входящих в состав гибридного сополимера, была проведена его ферментативная деструкция, продукты деструкции были изучены методом ГПХ.

Также, в результате борирования были разделены линейные и разветвленные макромолекулы. Для связывания цепей ПМА с диэтилборильными группами крахмала необходимо создать условия для протекания $\text{S}_{\text{R}}2$ -замещения. Простым и удобным способом для этого является добавление в полимеризующую массу *n*-хинонов. При взаимодействии радикалов роста с *n*-хиноном образуются кислородцентрированные радикалы ($\sim\text{Q}\cdot$), которые замещают одну алкильную группу с образованием связи В–О.

Использование *n*-хинона приводит не только к реализации передачи цепи, но также способствует



Установлено, что цепи ПМА в сополимере составляют низкомолекулярную фракцию, а цепи крахмала – высокомолекулярную (рис. 19). Из $^{11}\text{В}$ ЯМР-спектра (рис. 20) видно, что пик привитого сополимера дополнительно смещается на 20.1 м.д. в область сильного поля, что свидетельствует об образовании двух связей В–О. Также, доказательством образования привитого сополимера является температура стеклования.

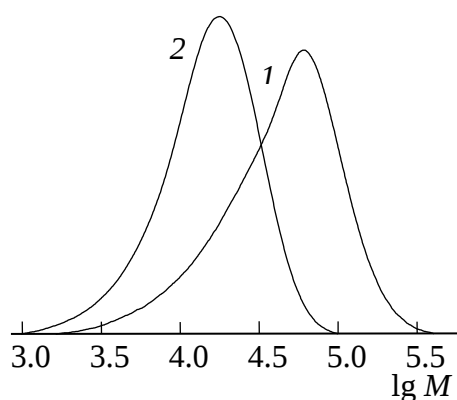


Рис. 19. Кривые молекулярно-массового распределения гибридного сополимера (1) и крахмала (2)

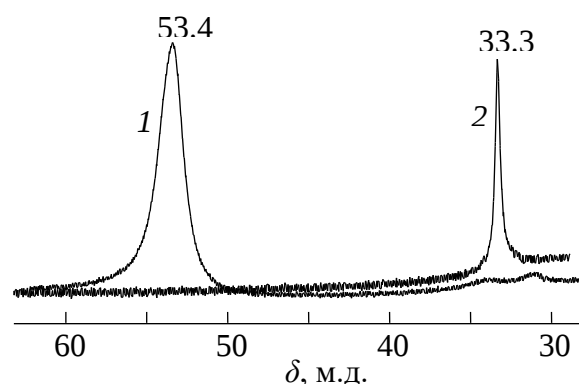


Рис. 20. $^{11}\text{В}$ ЯМР-спектры борированного крахмала (1) и продукта его сополимеризации с МА (2)

Привитой сополимер имеет одну температуру стеклования (14.7°C), более близкую к температуре стеклования ПМА (5°C), полученного обычной радикальной полимеризацией. Наличие одной температуры стеклования также указывает на отсутствие примесей гомополимеров в конечном продукте. Полученный привитой сополимер был изучен методом термогравиметрии. Установлено, в отличие от соответствующих гомополимеров (ПМА, крахмал) гибридный сополимер имеет более высокую температуру, соответствующую началу деструкции.

Табл. 6. Энергетические характеристики пленок привитого сополимера и ПМА

Полимер	$\gamma_s^p (\pm 1.5),$ мДж $\cdot$ м $^{-2}$	$\gamma_s^d (\pm 1.5),$ мДж $\cdot$ м $^{-2}$	$\gamma_s,$ мДж $\cdot$ м $^{-2}$
ПМА-прив-крахмал	28.4	43.1	71.5
ПМА	5.0	39.9	44.9

составляющие поверхностной энергии Гиббса (γ_s , табл. 6). Значительная разница в поверхностных энергиях Гиббса пленок свидетельствует о различных процессах, протекающих под основанием капли. Высокие значения полярной составляющей привитого сополимера, по-нашему мнению, могут быть обусловлены сольватацией звеньев крахмала и сегрегацией цепей ПМА с межфазной границы.

Несомненными достоинствами данного метода являются гомогенность, селективность, и универсальность. С использованием данного метода также возможно управление процессом прививки – контролировать длину цепи синтетического полимера, изменяя природу n -хинона или его концентрацию.

Так же были изучены поверхностные свойства пленок привитого сополимера в сравнении с пленками ПМА, рассчитаны полярная (γ_s^p) и дисперсионная (γ_s^d) составляющие

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование гомополимеризации стирола, алкилакрилатов (МА, ТБА), и ВА в присутствии Bu_3B и различных *n*-хинонов. Определены оптимальные условия для реализации механизма обратимого ингибирования при полимеризации стирола и алкилакрилатов. Установлена решающая роль ингибирующей способности *n*-хинона в развитии контролируемого процесса.
2. При изучении термического поведения полимеров, полученных с использованием системы Bu_3B –*n*-хинон установлено, что наличие терминальных борарилоксильных групп в макромолекулах препятствует развитию процесса деструкции.
3. Впервые под действием макроинициаторов, полученных под действием системы Bu_3B –*n*-хинон, синтезированы высокомолекулярные узкодисперсные блок-сополимеры с ММА, отличающиеся улучшенными физико-механическими свойствами.
4. В результате систематического исследования процесса сополимеризации стирола с ММА, ТБА, ВА, ММА с БА в присутствии системы Bu_3B –*n*-хинон установлено наличие двух эффектов (координирования и избирательной сольватации), влияющих на относительные активности мономеров и микроструктуру сополимеров. В условиях механизма обратимого ингибирования возможен синтез композиционно однородных сополимеров стирола с ТБА или ВА с заданными свойствами и молекулярно-массовыми характеристиками.
5. На примере сополимеризации ММА со стиролом и БА показано, что на реализацию псевдоживой сополимеризации влияет ингибирующая способность *n*-хинона и состав мономерной смеси. Вклад контролируемой сополимеризации тем больше, чем меньше содержание ММА в мономерной смеси.
6. Предложен способ управления микроструктурой сополимеров стирол–ММА и ММА–БА при сополимеризации в присутствии Bu_3B совместно с *n*-хинонами.
7. Разработан оригинальный способ получения привитых сополимеров крахмала с МА, достоинствами которого являются гомогенность, селективность, универсальность, возможность управления длиной цепи синтетического полимера. Полученный амфифильной привитый сополимер характеризуется повышенной термической стабильностью.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Кузнецова, Ю.Л. Каталитическая системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон в радикальной полимеризации стирола / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Чесноков, С.Д. Зайцев, **Д.В. Лудин** // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2012. – Т. 54. – № 9. – С. 1466–1474.
2. **Лудин, Д.В.** Синтез градиентных сополимеров стирола с винилацетатом / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – № 1(2). – С. 214–218.
3. **Лудин, Д.В.** Каталитическая система три-*n*-бутилбор – *n*-хинон в синтезе блок-сополимеров / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 2. – С. 295–301.
4. **Ludin, D.V.** Copolymerization of Styrene with Methyl Methacrylate in the Presence of the System Tributylborane – *p*-Quinone / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Polymer Science. Series B. – 2016. – V. 58. – № 5. – P. 503–509.

5. **Лудин, Д.В.** Контролируемая радикальная полимеризация алкилакрилатов в присутствии системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, И.Д. Гришин, В.А. Куропатов, С.Д. Зайцев // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2016. – Т. 65. – № 7. – С. 1859–1866.
6. **Лудин, Д.В.** Термическое поведение полимеров, полученных с использованием системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, А.В. Маркин, С.Д. Зайцев, С.Э. Шувалов, Ю.Л. Кузнецова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 5. – С. 921–925.
7. **Лудин, Д.В.** Контролируемая радикальная сополимеризация стирола и *трет*-бутилакрилата в присутствии каталитической системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, О.Г. Замышляева, С.Д. Зайцев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 1. – С. 3–11.
8. **Лудин, Д.В.** Особенности сополимеризации *N*-винилпирролидона и винилацетата в присутствии три-*n*-бутилбора и *n*-бензохинона / **Д.В. Лудин**, С.Д. Зайцев // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2017. – Т. 66. – № 6. – С. 1109–1115.
9. **Лудин, Д.В.** Особенности радикальной сополимеризации метилметакрилата и *n*-бутилакрилата в присутствии системы трибутилборан – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 5. – С. 337–347.
10. **Ludin, D.V.** Starch-graft-Poly(methyl acrylate) Copolymer: the New Approach to Synthesis and Copolymer Characterization / **D.V. Ludin**, S.D. Zaitsev, Yu.L. Kuznetsova, A.V. Markin, A.E. Mochalova, E.V. Salomatina // Journal of Polymer Research. – 2017. – V. 24. – August. – № 117.
11. **Ludin, D.V.** Synthesis of (co)polymers styrene in the presence of system alkylborane – quinone / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”, 2013, Nizhny Novgorod, P. P48.
12. **Лудин, Д.В.** Синтез (со)полимеров стирола в присутствии системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Сб. тезисов конференции “Форум молодых ученых”, 2013, Нижний Новгород, С. 263.
13. **Лудин, Д.В.** Каталитическая системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон в контролируемом синтезе макромолекул / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Сб. тезисов Шестой Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2014”, 2014, Москва, С. 392.
14. **Лудин, Д.В.** Влияние три-*n*-бутилбора и *n*-хинонов на процесс радикальной сополимеризации стирола с метилметакрилатом / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Сб. тезисов Десятой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”, 2014, Санкт-Петербург, С. 45.
15. **Лудин, Д.В.** Каталитическая система три-*n*-бутилбор – *n*-хинон статистической и блок-сополимеризации стирола с (мет)акрилатами / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Сб. тезисов конференции “Химия Элементоорганических соединений и полимеров”, 2014, Москва, С. 175.
16. **Лудин, Д.В.** Особенности радикальной (со)полимеризации под действием иницирующей системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, С.Д. Зайцев // Сб. тезисов конференции “Достижения и проблемы современной химии”, 2014, Санкт-Петербург, С. 25.
17. **Лудин, Д.В.** Каталитическая система три-*n*-бутилбор – *n*-хинон в статистической и блок-сополимеризации стирола с метилметакрилатом / **Д.В. Лудин** //

Сб. тезисов XVII конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области, 2014, Нижний Новгород, С. 19.

18. **Ludin, D.V.** The features of polymerization in the presence of catalytic system tri-*n*-butylboron – *p*-quinone / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of IX International Conference of Young Scientists on Chemistry “Mendeleev-2015”, 2015, Saint-Petersburg, P. 189.

19. **Ludin, D.V.** Tri-*n*-butylboron – *p*-quinone as an effective catalyst system of radical copolymerization of styrene with (meth)acrylates / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of Fourth International Symposium “Frontiers in Polymer Science”, 2015, Riva-del-Garda, P. 3.007.

20. **Ludin, D.V.** Aspects influencing to the radical polymerization in the presence of catalyst system tri-*n*-butylboron – *p*-quinone / D.V. Ludin, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of “EPF 2015 – European Polymer Federation Meeting 2015”, 2015, Dresden, P. 49.

21. **Ludin, D.V.** Synthesis of amphiphilic copolymers poly(styrene-co-vinyl alcohol) in the presence of system alkylborane – quinone / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of “International Symposium on Amphiphilic polymers. Networks. Gels and Membranes”, 2015, Budapest, P. 66.

22. **Ludin, D.V.** The mechanism polymerization of acrylates in the presence of system alkylborane – quinone / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, P.G. Mozaleva, N.A. Abramova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of International Conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges”, 2015, Nizhny Novgorod, 2015, P. 60.

23. **Ludin, D.V.** Controlled radical polymerization of acrylic esters in the presence of tri-*n*-butylboron and *p*-quinones / **D.V. Ludin**, Yu.L. Kuznetsova, E.E. Kulikov, O.S. Zotova, S.V. Dukova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of “Modern Problems of Polymer Science”, 2015, Saint-Petersburg, P. 78.

24. **Ludin, D.V.** The thermal stabilities of polymers obtained in the presence of tri-*n*-butylborane – *p*-quinone system / **D.V. Ludin**, A.V. Markin, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016), 2016, Nizhny Novgorod, P. 105.

25. **Ludin, D.V.** Controlled radical copolymerization of styrene with *tert*-butyl acrylate in the presence of tributylborane and quinones: Effect of components on molecular weights and copolymer composition / **D.V. Ludin**, E.E. Kulikov, O.S. Zotova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of “Modern Problems of Polymer Science”, 2016, Saint-Petersburg, P. 48.

26. **Лудин, Д.В.** Возможности управления составом сополимеров при использовании каталитической системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон / **Д.В. Лудин**, Е.Е. Куликов, О.С. Зотова, С.В. Дукова // Сб. тезисов XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков, 2016, Нижний Новгород, С. 83.

27. **Ludin, D.V.** The new approach to synthesis of starch-*graft*-copolymers using triethylborane and benzoquinone / **D.V. Ludin**, E.E. Kulikov, O.S. Zotova, S.V. Dukova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of “Modern Problems of Polymer Science”, 2016, Saint-Petersburg, P. 52.

28. **Ludin, D.V.** The influence of Bootstrap-effect upon the copolymerization of vinylpyrrolidone with vinyl acetate in the presence of tributylborane and *p*-benzoquinone / **D.V. Ludin**, O.S. Zotova, E.E. Kulikov, S.V. Dukova, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of X International Conference of Young Scientists on Chemistry “Mendeleev-2017”, 2017, Saint-Petersburg, P. 175.

29. **Лудин, Д.В.** Привитая сополимеризация метилакрилата на крахмал в присутствии триэтилбора и *n*-бензохинона / **Д.В. Лудин**, Ю.Л. Кузнецова, О.С. Зотова,

Е.Е. Куликов, С.Д. Зайцев // Сб. тезисов Седьмой Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2017”, 2017, Москва, С. 144.

30. **Ludin, D.V.** Controlled/“Living” stereospecific copolymerization of methyl methacrylate with butyl acrylate in the presence of the system tributylborane – *p*-quinone / D.V. Ludin, S.D. Zaitsev // Book of Abstracts of “Modern Problems of Polymer Science”, 2017, Saint-Petersburg, P. 58.