Though

## КОЛЯКИНА ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ И КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

### **АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Работа выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет Н. И. Лобачевского»

Научный консультант:

Гришин Дмитрий Федорович

доктор химических наук, профессор,

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный

университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, профессор,

главный научный сотрудник лаборатории термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Заремский Михаил Юрьевич

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией полимеризационных процессов кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»

Ширшин Константин Викторович

доктор химических наук,

директор по научным исследованиям и разработкам, заместитель управляющего директора Акционерного общества «Научноисследовательский институт химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина с опытным заводом»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Защита диссертации состоится « N» 03 2021 года в 13 часов на заседании объединённого диссертационного Д 999.130.02 на совета базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. - Н.И. Лобачевского и Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте https://diss.unn.ru/files/2020/1075/diss-Kolyakina-1075.pdf

Автореферат разослан «»	года
Учёный секретарь диссертационного совета,	65
доктор химических наук, профессор	9

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Среди известных методов синтеза высокомолекулярных соединений в промышленных масштабах радикальная полимеризация с момента открытия и до настоящего времени остается основным способом их получения. На долю полимеров, синтезируемых в условиях радикального инициирования, приходится более 50% их мирового производства. Главным преимуществом радикальной полимеризации является невысокая себестоимость выпускаемой продукции, обусловленная простотой осуществления процессов низкой чувствительностью К примесям, И, следовательно, хорошей воспроизводимостью, высокими скоростями, а также возможностью получения широкого круга полимерных материалов. Однако возможности классической радикальной полимеризации в плане синтеза материалов нового поколения с заданным комплексом свойств весьма ограничены из-за недостатков, связанных с высокой реакционной способностью радикалов роста и их склонностью подвергаться реакциям рекомбинации и диспропорционирования. Как следствие, при достаточно высоких конверсиях полимеры, синтезированные в условиях радикального инициирования, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением (ММР), коэффициентами полидисперсности ~3 и иногда даже больше 5, а свойства полимерных материалов зачастую не соответствуют требуемым технологическим характеристикам.

В связи с вышеизложенным важной задачей в области радикальной полимеризации является эффективных методов контроля структуры поиск И молекулярно-массовых характеристик (ММХ) полимеров, которые во многом определяют физико-химические свойства материалов на их основе. Одно из наиболее рациональных решений данной проблемы связано с активно развиваемой в последние годы концепцией контролируемой радикальной полимеризации настояшее время метолы КРП достаточно быстро модернизируются и совершенствуются, что наглядно отражается в исключительно большом количестве оригинальных и обзорных публикаций по этой теме в отечественной и зарубежной литературе. Данные технологии обеспечивают высокий потенциал конструирования материалов, включая состав, топологию, архитектуру и концевую функционализацию макромолекул, а также позволяют получать биоконъюгаты. органические/неорганические композиты поверхностномодифицированные материалы. Технологии синтеза функциональных полимеров с заданными свойствами и четко определенным составом и структурой дают возможность улучшать физикохимические свойства и способы переработки имеющихся в настоящее время на рынке полимерных материалов и создавать новые. Несомненно, что проблема разработки универсальных и простых в исполнении методов КРП, позволяющих осуществлять процессы гомо- и сополимеризации широкого круга мономеров в условиях, максимально приближенных к промышленным, а также создание комплексных подходов для выбора оптимальных методик полимеризации широкого круга мономеров весьма актуальны.

Степень разработанности темы. В последние десятилетия в области КРП накоплен и обобщен достаточно обширный материал. О приоритетности этого направления в области химии высокомолекулярных соединений свидетельствуют многочисленные публикации по проблематике контролируемого синтеза полимеров. По данным Web of Science только за 2014 – 2019 годы

опубликовано более 5000 статей, в том числе концептуальных и обзорных. Вместе с тем имеющиеся в литературе сведения о подобных процессах нередко противоречивы и, несомненно, нуждаются в более детальном изучении и анализе. В этой связи представляется целесообразным проведение дальнейших исследований по изучению различных подходов проведения полимеризации в присутствии активных в реакциях обрыва цепи соединений: нитроксильных радикалов и их прекурсоров, а также металлокомплексов различного строения, в плане расширения возможностей применения КРП, в том числе в условиях, приближенных к промышленным.

**Цель** диссертационной работы заключалась в комплексном исследовании особенностей контролируемой радикальной полимеризации в присутствии медиаторов на основе азотсодержащих соединений и комплексов металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами, а также в разработке на их основе эффективных систем для направленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками.

Для достижения поставленной цели представлялось необходимым решить следующие задачи:

- на основании анализа критериев КРП установить общие закономерности обратимой деактивации радикалов роста при (со)полимеризации виниловых мономеров в присутствии источников нитроксильных радикалов различной природы, позволяющие прогнозировать оптимальные условия реализации контролируемого синтеза макромолекул;
- оценить влияние стерических факторов алкильных заместителей нитроксильных радикалов, вводимых в процесс полимеризации *ex situ* и образующихся в полимеризационной системе *in situ* на основе различных прекурсоров, на результативность контроля при (со)полимеризации различных виниловых мономеров и выявить из их числа наиболее эффективные медиаторы;
- с использованием квантово-химического моделирования проанализировать влияние структуры нитроксильных радикалов и радикалов роста на энергию диссоциации **C–ON** связи алкоксиаминов, участвующих в реакции обратимого ингибирования процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров;
- экспериментальными методами исследовать вклад побочных реакций в процесс обратимой деактивации радикалов роста в присутствии прекурсоров стабильных нитроксильных радикалов с целью оптимизации контролируемого синтеза полимеров;
- выработать эффективные подходы к синтезу полимеров различной природы с участием комплексов переходных металлов с пространственно-затрудненными, в том числе редоксактивными лигандами, в условиях, приближенных к промышленным, проанализировать влияние природы виниловых мономеров и соответствующих макрорадикалов на закономерности полимеризации в их присутствии;
- исследовать особенности механизмов полимеризации виниловых мономеров при применении комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами в присутствии традиционных источников радикалов и установить оптимальные пути полимеризации виниловых мономеров с их участием, а также оценить влияние атома металла и строения

- лигандов на каталитическую активность металлокомплексов в полимеризации виниловых мономеров по механизму с переносом атома;
- разработать эффективные методы синтеза функциональных статистических, градиентных и блок-сополимеров на основе виниловых мономеров с использованием азотсодержащих соединений как источников нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с редокс-активными радикалами, в том числе предложить подходы для синтеза вязкостных присадок к минеральным маслам на базе высших алкилметакрилатов.

Объектами исследования в работе являются виниловые мономеры различного строения: метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), октилметакрилат (ОМА), цетилметакрилат (**ЦМА**), эфиры метакриловой кислоты фракции  $C_{10}$ - $C_{14}$ , бутилакрилат (**БА**), стирол (**СТ**), винилацетат (ВА), акрилонитрил (АН), N-винилпирролидон (ВП). Как медиаторы полимеризации по механизму обратимого ингибирования были использованы нитроксильные радикалы имидазолинового ряда (2,2,4,5,5-пентаметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил -1, 4,5,5-триметил-2,2диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил –  $\mathbf{2}$ , 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1оксил -3, 2,2,5-триметил-4,5-дифенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил -4 и 2-метил-2,3-дифенил-1,4-диаза-спиро[4.5]дека-3-ен-1-оксил – 5, 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3оксид-1-оксил - 6); спиновые ловушки (С-фенил-N-трет-бутилнитрон - ФБН, С.Nдифенилнитрон – Д $\Phi$ H, C-( $\eta^6$ -фенилхромтрикарбонил)-N-mpem-бутилнитрон –  $\Phi$ БH-Cr, C-( $\eta^6$ фенилхромтрикарбонил)-*N*-фенилнитрон – ДФН-Сг, 2-метил-2-нитрозопропан – МНП, нитрозодурол —  $\mathbf{H}\mathbf{J}$ , 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-диоксид — 7, 3,6-дифенил-2,2,5,5тетраметил-2,5-дигидропиразин-1,4-диоксид -8, 2,2-диметил-4-фенил-2H-имидазол-1-оксид -9, 3-фенил-1,4-диаза-спиро[4,5]дека-1,3-диен-1-оксид – **10**, 1,2,2,4,5,5-гексаметил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид — 11, 2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксид —  $\mathbf{БM}\mathbf{\Phi O}$ ); амины (2,2,6,6-тетраметилпиперидин – ТЕМП, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин – ТЕМОП, *трет*-бутиламин – **ТБА** и ди-*трет*-бутиламин – **ДБА**); алкоксиамины (2,2-диметил-3-(1фенилэтокси)-4-фенил-3-азапентан — 12 и 2,2,4-триметил-3-(1-метил-1-этоксикарбонилэтокси)-4этоксикарбонил-3-азопентан -13, высокомолекулярные алкоксиамины -14-22); нитросоединения (2-метил-2-нитропропан - Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub> и*p*-нитроанилин -**HA**), изоксазолидины. В качестверегуляторов ММХ вязкостных присадок наряду с нитронами и нитрозосоединениями применялись окситриазены. Инициаторами радикальной полимеризации служили: динитрил азоизомасляной пероксид бензоила (ПБ), дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) и кислоты (ДАК), дицетилпероксидикарбонат (ДПК). В качестве инициаторов в процессах полимеризации с переносом атома использовали галогенуглеводороды: хлористый амил, бромистый изоамил, йодистый изоамил, хлористый метилен, четыреххлористый углерод и этил-2-бромоизобутират (ЭБИБ). Как активирующие добавки были использованы амины различного строения: алифатические - трет-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин и ароматические - пиридин, бипиридил, а также аскорбиновая кислота.

В качестве агентов, потенциально способных контролировать процесс полимеризации различных мономеров, исследованы комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами: бис-[4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно]кобальт(II) –

Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, ди-{1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтен хлорил мели (**dpp-BIANCuCl**)<sub>2</sub>, 4,6-ди-*mpem*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензосемихиноно]-[4,6ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-амидофенолят]марганца(III) —  $\mathbf{Mn}(\mathbf{ISQ-Pr^i})(\mathbf{AP-Pr^i})$ . кумуленилиденовых комплексов Исследовалась активность алкеновых И  $(\eta^2$ -метилметакрилат)дикарбонилциклополимеризации виниловых мономеров: пентадиенилмарганец – 23,  $(\eta^1$ -фенилвинилиден)дикарбонилциклопентадиенилмарганец – 24,  $(\eta^{1}$ -фенилвинилиден)(карбонил)(трифенилфосфин)циклопентадиенилмарганец – **25**,  $(\mu_{2}$ - $\eta^{1}$ : $\eta^{1}$ -2,3дифенилбута-1,3-диен-1,4-диилиден)бис(дикарбонилциклопентадиенилмарганец) – **26**,  $(n^1$ -дифенилалленилиден) дикарбонилциклопентадиенилмарганец – 27. Указанные комплексы содержат в своем составе различные лиганды, в том числе способные к реакциям окислительновосстановительного типа.

Методы исследования. При выполнении работы использовались современные методы синтеза полимеров и их анализа. Очистку и подготовку исходных органических реагентов и растворителей проводили по стандартным методикам препаративной органической химии. Проведение радикальной полимеризации осуществляли в отсутствие кислорода воздуха в массе мономера, либо в растворе с последующим переосаждением и очисткой полученных образцов. Для установления строения ключевых интермедиатов и механизмов реакций применялись современные методы квантово-химического моделирования с использованием функционала плотности, ЭПР-спектроскопия и циклическая вольтамперометрия (ІІВА). Анализ полимеров проводился с применением УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии  $(\Gamma\Pi X)$ , времяпролетной масс-спектрометрии c источником МАЛДИ, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического (ТГА) и элементного анализа.

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.** Научная новизна работы состоит в развитии комплексного подхода контролируемой радикальной полимеризации широкого спектра мономеров с участием медиаторов различного типа, в том числе генерируемых *in situ* и позволяющих регулировать процесс полимеризации в условиях максимально приближенных к промышленным.

Предложены различные способы генерирования стабильных нитроксильных радикалов непосредственно в процессе полимеризации. Выявлены корреляции нитроксильных радикалов и алкоксиаминов, их ММХ и активностью в полимеризационных процессах, протекающих по механизму обратимого ингибирования как с использованием экспериментальных методов, так и квантово-химического моделирования. Разработаны и систематизированы способы контролируемого синтеза гомополимеров, статистических, градиентных и блок-сополимеров с участием спиновых ловушек различных классов и охарактеризован ряд физико-химических свойств полученных полимерных материалов. Новым вкладом в область контролируемой полимеризации в условиях ингибирования нитроксильными спин-аддуктами является разработка практических подходов синтеза функциональных полимеров с определенным строением и физико-химическими свойствами, в частности получение вязкостных и депрессорных присадок на основе высших эфиров метакриловой кислоты для минеральных масел и гидроочищенных дизельных топлив.

Впервые проанализировано влияние природы комплексов переходных металлов (кобальта, меди и марганца) с пространственно-затрудненными, в том числе редокс-активными лигандами, способными участвовать в обратимом внутримолекулярном процессе переноса электрона, на особенности полимеризации мономеров винилового ряда. С использованием комплексов кобальта разработаны новые эффективные каталитические системы для полимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями по различным механизмам. Выявлены основные факторы, играющие ключевую роль в реализации регулируемого синтеза полимеров с участием исследованных комплексов.

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в диссертации, и сделанные на их основе заключения вносят существенные уточнения и дополнения в развитие теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования.

### На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

**Личный вклад автора.** Автором проводилась постановка научных задач, осуществлялся выбор основных направлений исследований, непосредственно проводились экспериментальные исследования, обработка и анализ полученных результатов, а также их обобщение в виде публикаций и тезисов докладов на конференциях. Автор благодарен студентам и аспирантам химического факультета ННГУ, которые под его руководством принимали участие в проведении ряда экспериментов в рамках выполнения диссертации.

Также автор искренне признателен чл.-корр. РАН И. Л. Федюшкину за предоставление комплекса меди с BIAN лигандом и участие в обсуждении результатов, чл.-корр. РАН В. К. Черкасову за проведение исследований методом ЭПР, профессору В. П. Масленникову за консультации в области кинетики исследуемых процессов, профессору РАН А. И. Поддельскому предоставление иминобензосемихиноновых комплексов кобальта и марганца, М. А. Лопатину за помощь в анализе некоторых образцов сополимеров методом УФспектроскопии, к.х.н. И. А. Кирилюку за предоставление нитронов и нитроксилов пиразинового и имидазолинового рядов, профессору Н. А. Устынюку за синтез алкеновых и кумуленилиденовых комплексов марганца, профессору Н. Н. Смирновой за помощь в анализе некоторых образцов калориметрическим методом, профессору А. В. Маркину и к.х.н. С. С. Сологубову за анализ образцов полимеров методом ТГА, к.х.н. Ю. Б. Малышевой и к.х.н. Е. С. Щегравиной за помощь в регистрации спектров ЯМР, к.х.н. А. А. Щепалову за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. В. И. Фаерману за проведение масс-спектрометрических исследований, K.X.H. М. А. Батенькину за анализ полимеров атомно-силовой микроскопией, вед. инж. Е. В. Сазоновой за синтез низкомолекулярных алкоксиаминов и хромсодержащих нитронов. Особая благодарность стеклодуву-кварцедуву Р. А. Гусейнову за обеспечение необходимым стеклянным оборудованием для поведения экспериментов.

Глубокую признательность выражаю своему научному консультанту член-корр. д.х.н., Д. Ф. Гришину за поддержку и непосредственное участие в обсуждении полученных результатов

на всех стадиях работы, а также д.х.н. И. Д. Гришину за постоянную поддержку и сотрудничество. Особую благодарность выражаю коллективу кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) ННГУ за дружественное участие и содействие.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивалась квалифицированным использованием современных физико-химических методов при исследовании строения образующихся в процессе полимеризации интермедиатов и (со)полимеров, а также комплексным применением апробированных методик синтеза и анализа макромолекул; подтверждается тщательностью проведения экспериментов, их хорошей сходимостью, многократной воспроизводимостью и корреляцией полученных результатов с известными литературными данными, а также успешной апробацией на научных конференциях всероссийского и международного уровней.

Апробация работы и публикации. По тематике, связанной с контролируемым синтезом макромолекул, диссертантом в соавторстве опубликовано более 150 работ, в том числе более 50 статей, среди них непосредственно по материалам диссертации 33 статьи, включая 2 обзора, в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований и входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений на более чем 30 международных и всероссийских конференциях. Указанные исследования были поддержаны рядом грантов РФФИ, а также федеральными целевыми программами и программами Минобрнауки РФ, в которых диссертант являлся как руководителем, так и соисполнителем.

**Структура** диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов исследований и их обсуждений, экспериментальной части, выводов, а также списка цитируемой литературы (654 наименования), списка сокращений и приложений. Работа изложена на 399 страницах, включая 87 таблиц, 52 схемы и 105 рисунков.

**Соответствие** диссертации паспорту специальностей. Диссертационная работа по своей актуальности, целям, решаемым задачам и полученным результатам соответствует пунктам 1, 2 и 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ ИМИДАЗОЛИНОВОГО РЯДА КАК АГЕНТЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

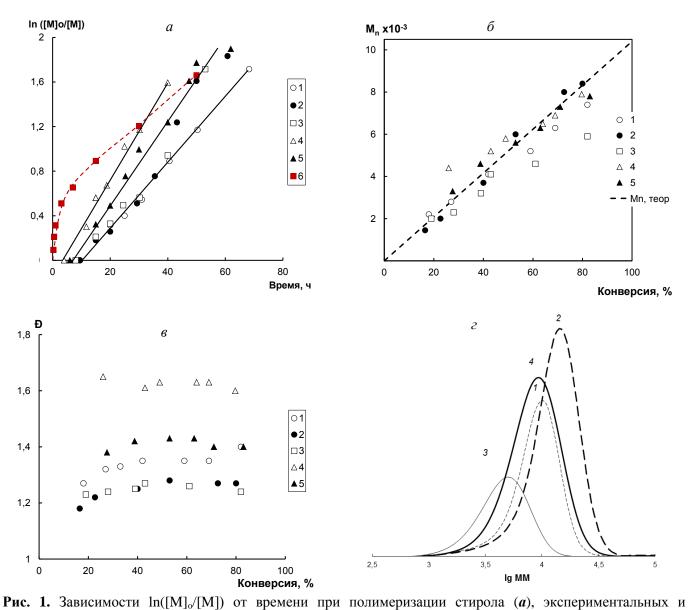
Нами была изучена полимеризация СТ в присутствии ПБ как инициатора и нитроксилов имидазолинового ряда, содержащих различные пространственно-затрудненные группы в положениях 2, 4 и 5, формулы которых приведены на схеме 1. Установлено, что в случае использования нитроксилов 1 - 5 на начальном этапе наблюдаются периоды индукции от  $\sim 4$  до 10 ч, которые увеличиваются в ряду  $4 < 5 < 3 < 2 \approx 1$  (рис. 1 a). После индукционного периода зависимости  $\ln([M]_{\circ}/[M])$  от времени носят линейный характер до глубоких степеней превращения ( $\sim 70\%$ ), что указывает на постоянную концентрацию растущих радикалов в течение всего процесса полимеризации в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда. При этом скорость полимеризации СТ слабо зависит от строения заместителей в имидазолиновых нитроксилах, хотя и несколько снижается в ряду:  $4 > 5 > 3 \approx 2 \approx 1$ . Сравнение углов наклона прямых, соответствующих

нитроксилам **1** и **3** на рис. 1 *а*, свидетельствует, что введение фенильного кольца в положение 4 не сказывается на скорости полимеризации СТ. С наибольшей скоростью полимеризация СТ протекает в присутствии нитроксильных радикалов с объёмными заместителями в положениях 2 и/или 5 имидазольного цикла (*α*-положение по отношению к нитроксильному фрагменту).

Схема 1. Структуры нитроксильных радикалов имидазолинового ряда.

Среднечисленные молекулярные массы (**MM**) синтезированных полимеров в присутствии ПБ при концентрации нитроксилов 1.5 мол.% линейно возрастают с конверсией мономера (рис.  $1 \, \delta$ ) и хорошо совпадают с теоретически рассчитанными значениями  $M_n$ . Коэффициенты полидисперсности ( $\boldsymbol{D} = M_w/M_n$ ) полистирола ( $\boldsymbol{\Pi} \mathbf{C}$ ), полученного в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда, достаточно низкие, хотя для нитроксилов **1-3** несколько увеличиваются после 20 %-ного превращения мономера (рис.  $1 \, \epsilon$ ). Наименьшими значениями D = 1.2-1.3 характеризуются полимеры, образующиеся с низкой скоростью в присутствии нитроксилов **1-3**. Увеличение скорости полимеризации приводит к возрастанию коэффициентов полидисперсности. Наиболее ярко данный факт выражен при синтезе DC в присутствии DC и пространственно-затрудненных нитроксилов **4** и **5**. Установлено, что все полимеры, синтезированные в присутствии нитроксилов **1** - **5**, способны выступать в роли макроинициаторов. В результате постполимеризации образуются полимеры, имеющие унимодальные кривые MMP и MM большие, чем у исходного полимера с достаточно низкими значениями D = 1.3-1.4 (рис.  $1 \, \epsilon$ ). Это говорит о том, что длина всех цепей, входящих в состав инициирующих полимеров, увеличилась за счет присоединения новых звеньев мономера.

Нитронил-нитроксил 6, который в положении 3 содержит нитронильную группу, электроноакцепторными свойствами, В меньшей степени ингибирует полимеризационный процесс, о чем свидетельствует отсутствие индукционного периода и более высокая скорость полимеризации в первые три часа (рис. 1 а, кривая для нитроксила 6). В дальнейшем в результате накопления продуктов взаимодействия 6 с ПБ или мономером, наблюдается снижение скорости полимеризации СТ. Зависимость ММ от конверсии при использовании нитроксила 6 носит нетрадиционный для КРП характер. Так, в первоначальный момент времени образуется высокомолекулярный ПС ( $M_n$ =23000 Da, D=1.9), с увеличением конверсии  $M_n$  ПС резко уменьшается до 7000 Da, а полидисперсность возрастает (D=2.6). Кривые ММР продуктов, образовавшихся на второй стадии полимеризации, имеют бимодальный вид. Таким образом, введение электроноакцепторной нитронильной группы в структуру нитроксила приводит к неэффективности процесса обратимого ингибирования в присутствии нитроксила 6.



теоретически рассчитанных  $M_n$  ПС ( $\delta$ ) и коэффициентов полидисперсности образцов ( $\epsilon$ ) от конверсии мономера, полученных в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда. Температура синтеза 120°С. Соотношение концентраций компонентов системы: [СТ]<sub>O</sub> = 8.71 моль/л, [СТ]<sub>O</sub>:[ПБ]<sub>O</sub>:[нитроксил]<sub>O</sub> = 100:1:1.5. Номера нитроксилов указаны на графике.

( $\epsilon$ ) Кривые ММР образцов макроинициаторов ( $\epsilon$  и  $\epsilon$  и постполимеров ПС ( $\epsilon$  и  $\epsilon$  и нормированные на конверсию.  $\epsilon$  в присутствии нитроксила  $\epsilon$  конверсия (%):  $\epsilon$  1 – 73, 2 – 47, 3 – 43, 4 – 62.

### 2. АМИНЫ И НИТРОСОЕДИНЕНИЯ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

В процессах полимеризации СТ и ММА исследованы бинарные системы на основе аминов различного строения и пероксидных инициаторов, роль которых заключается в одновременном инициировании полимеризации и окислении аминов. Первичные и вторичные амины при окислении на одной из стадий способны генерировать нитроксильные радикалы (схема 2):

Схема 2. Окисление первичных (а) и вторичных (б) аминов.

Пространственно-затрудненные алифатические амины в контролируемом синтезе полиметилметакрилата и полистирола. Показано, что бинарная система на основе первичного амина (ТБА) и окислителя (ПБ) является низкоэффективной в плане контроля скорости полимеризации СТ и ММХ синтезируемых полимеров. В отличие от ТБА в случае использования более стерически затрудненного вторичного амина ДБА наблюдаются несколько отличные закономерности полимеризации СТ. Так, при применении полимеризационной системы СТ+ПБ+ДБА зафиксировано образование триплета с константами расщепления на атоме азота а<sub>N</sub>=1.55 мТл, принадлежащего образующемуся *in situ* ди-*трет*-бутилнитроксилу, который способен принимать непосредственное участие в стадии обрыва макрорадикалов и оказывать влияние на процесс в целом.

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ДБА и 1 мол.% ПБ при  $100^{\circ}$ С, (строки 1-4) и полиметилметакрилата (ПММА), синтезированного в присутствии 0.1 мол.% ДПК при  $65^{\circ}$ С, (строки 5-10).

<b>№</b> п.п.	Амин	Концентра- ция амина/ мол. %	Конверсия/	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
1	-	-	91	20	2.1
2	ДБА	2	10	12	1.4
3		2	40	21	1.9
4		2	68	25	2.2
5	-	-	9	86	1.7
6			93	220	4.5
7	ДБА	0.125	13.3	46	1.6
8		0.125	32.7	62	2.1
9		0.125	40.3	68	2.5
10		0.125	76.6	133	3.5

Подтверждено, что введение в систему ДБА в количествах  $\sim 2.0 - 4.0$ мол.% приводит к вырождению гельэффекта (рис. 2 а) и прямолинейной зависимости ММ от конверсии (рис. 2 б). При этом с увеличением степени конверсии мода кривых **MMP** последовательно сдвигается в область больших ММ, но полидисперсность ПС, образцов полученных ДБА, присутствии сравнительно высокая и возрастает в ходе процесса полимеризации (табл. 1, строки 2-3).

Вероятно, в выбранных условиях возможно протекание ряда процессов с участием амина и ПБ как окислителя, в том числе индуцированного разложения пероксида, образования  $Bu^tNO_2$  (схема 2) и передачи цепи на ДБА.

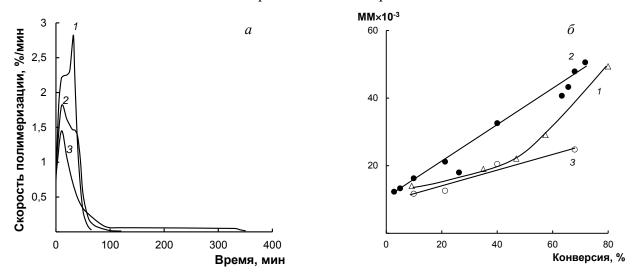
Действительно, одной стороны, анализ начальных участков при 60°C кинетических кривых подтверждает, что введение вторичных аминов наряду пероксидным инициатором приводит к некоторому увеличению начальной скорости полимеризации СТ (табл. 2, строки 2, 3). С другой стороны, на основании исследований полимеризации СТ в присутствии Bu<sup>t</sup>NO<sub>2</sub> и HA установлено, что

**Таблица 2.** Влияние аминов на начальную скорость (V) полимеризации СТ при 60°С и 1.0 мол.% ПБ (строки 1 – 10), а также ММА при 50°С и 0.1 мол.% ДПК (строки 11 – 13).

№ п.п.	Амин	[Амин]/мол.%	$V \times 10^{-4}$
J\≌ 11.11.	Амин	[Амин]/мол. /0	моль/ $(л \times c)$
1	-	-	1.2
2	ДБА	1	2.3
3	ДБА	2	2.3
4	ТЕМП	1	2.2
5	ТЕМП	2	2.2
6	ТЕМОП	1	1.2
7	ТЕМОП	2	1.4
8	-	-	5.5
9	ДБА	0.1	8.5
10	ДБА	0.2	11.1

нитросоединения как побочные продукты оказывают лишь слабый ингибирующий эффект и

незначительно влияют на MMX синтезированных полимеров.

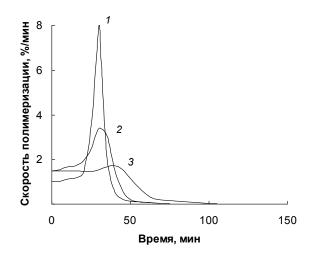


Важнейшей характерной чертой КРП является способность выделенных из реакционной смеси полимеров инициировать дальнейшую полимеризацию. С этой целью на основе ПС-макроинициаторов (МИ), синтезированных в присутствии 2 мол.% ДБА, получены блоксополимеры ПС-б-ПММА (табл. 3). Видно, что основным продуктом является сополимер, однако велика доля гомополимеров ПС и полиметилметакрилата (ПММА), что свидетельствует о существенном вкладе побочных реакций при использовании бинарной системы ДБА-ПБ при 100°С, а также достаточной доле термического инициирования ММА при данной температуре. Вместе с тем представленные результаты подтверждают, что молекулы ПС, полученного в присутствии ДБА, остаются «живыми» и способными к инициированию полимеризации ММА с образованием блок-сополимеров.

Таблица 3. Результаты блок-сополимеризации при 100°С в системах ПС-макроинициатор – MMA

тионици стт	by sibrarbi (	more comosimile	ліэаціпі прі	1 100 C B C1	TOTOMAN TIC MIC	and Ollin	пцпатор	7 1711711
МИ	Амин	Конверсия/ %	Гомо- ПС/ масс. %	Гомо- ПММА/ масс. %	Блок- сополимер/ масс.%	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Доля ПС в блок- сополимере/ масс. %
TIC 10600	TIE A	26	25		70	40	2.0	
ПС-18600	ДБА	36	35	6	59	43	3.9	59
ПС-25200	ДБА	31	17	15	68	70	5.5	39
ПС-17000	ТЕМП	11	30	4	66	22	1.9	77
ПС-31500	$TEM\Pi$	10	15	12	73	39	2.2	90

Более детальное исследование процесса гомополимеризации ММА проводили в присутствии системы ДБА–ДПК при 50–65°C. Установлено, что, как и в случае СТ, введение в систему ДБА в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, приводит к вырождению гель-эффекта при полимеризации ММА (рис. 3). Прямые доказательства образования в исследуемой полимеризационной системе нитроксильных радикалов получены методом ЭПР. Зафиксировано образование триплета с константой расщепления на атоме азота  $a_N$ = 1.54 мТл, причем образование указанного спин-аддукта имеет место при использовании именно пероксидного инициатора.



**Рис. 3.** Дифференциальные кривые полимеризации ММА, инициируемой 0.1 мол.% ДПК в присутствии ДБА при температуре 65°С. [ММА] $_{0} = 9.45$  моль/л. Концентрация ДБА (мол.%): I - 0, 2 - 0.1, 3 - 0.125.

Выявлено, что  $M_n$ ПММА, синтезированного в присутствии системы ДБА-ДПК, линейно возрастает с увеличением степени конверсии, полидисперсность образцов достаточно высокая и увеличивается по ходу процесса полимеризации с ростом конверсии (табл. 1, строки 7 - 10). Заметное возрастание Dобусловлено параллельным протеканием системе указанных выше побочных реакций. В частности, наличие ДБА значительно увеличивает начальную скорость полимеризации ММА в присутствии пероксидного инициатора (ДПК) как при  $50^{\circ}$ С (табл. 2, строки 8-10), так и при более высокой температуре (65°C) (рис. 3).

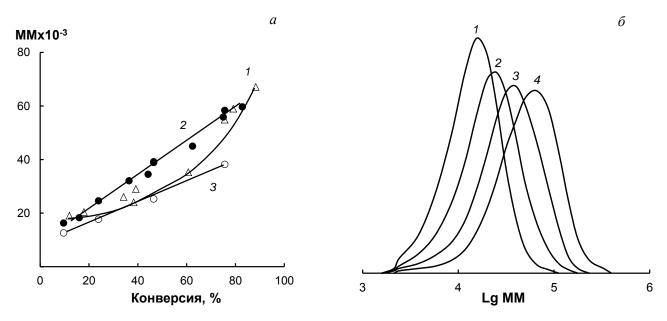
Дополнительное радикалообразование в системе и связанное с этим увеличение скорости полимеризации, а также реализация реакций диспропорционирования и вторичного каталитического ингибирования в конечном итоге приводят к росту полидисперсности.

Особенности синтеза полистирола в присутствии аминов пиперидинового основания и пероксидного инициатора. Характер влияния алициклических аминов (ТЕМП и ТЕМОП) на закономерности гомо- и сополимеризации СТ несколько отличается от влияния алифатических аминов. Как и в случае ДБА, методом ЭПР получены прямые доказательства образования нитроксильных радикалов (триплет,  $a_N$ =1.56 мТл) в исследуемой системе стирол+ПБ+ТЕМП. Показано, что введение ТЕМП, как и в случае ДБА, приводит к вырождению гель-эффекта при полимеризации СТ, линейному росту средневязкостной ММ ( $M_{\eta}$ ) и  $M_n$  ПС с конверсией (рис. 4 a) и последовательному смещению моды ММР ПС с увеличением степени конверсии СТ в область более высоких значений ММ (рис. 4  $\delta$ ), что является доказательством реализации КРП. Отсутствие влияния ТЕМОП на кинетические параметры полимеризации СТ и ММХ макромолекул детерминировано его превалирующим участием в ряде конкурирующих реакций, а не в окислении с образованием нитроксильных радикалов.

Полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии ТЕМП при  $100^{\circ}$ С, составляет достаточно низкие значения D=1.5-1.7. Незначительное увеличение коэффициентов полидисперсности в процессе полимеризации связано с участием амина в ряде побочных реакций. Действительно, как следует из данных, полученных при температуре  $60^{\circ}$ С, (табл. 2, строки 1, 4 и 5), введение ТЕМП приводит к некоторому повышению начальной скорости полимеризации СТ в присутствии пероксидного инициатора, а следовательно к дополнительному радикалообразованию в системе и связанному с этим возрастанию D.

С целью доказательства «псевдоживого» характера полимеризации в присутствии ТЕМП нами был осуществлен синтез блок-сополимеров ПС-ПММА на основе ПС-макроинициаторов, полученных при 100°С в присутствии 2 мол.% ТЕМП и 1.0 мол.% ПБ. Следует отметить, что блок-сополимеризация в среде ММА не протекает до глубокой конверсии, т.е. процесс реализуется в

затухающем режиме. Результаты представлены в табл. 3. Основным продуктом является сополимер, а ММ образцов блок-сополимеров возрастают по сравнению с ММ первоначально полученного МИ. Однако синтезированные блок-сополимеры характеризуются достаточно высокими значениями D.



**Рис. 4.** (*a*) Зависимость  $M_{\eta}$  (*1*, 2) и  $M_n$  (*3*) ПС от конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, инициатор – ПБ (1 мол.%). Концентрация ТЕМП, мол.%: I-1, 2, 3-2. (*6*) Кривые ММР ПС различной конверсии. Условия синтеза: температура 100°С, 1 мол.% ПБ и 2 мол.% ТЕМП. Конверсия, %: I-10, 2-24, 3-47, 4-76.

В целом предложенные одностадийные методы образования *in situ* низкомолекулярных стабильных нитроксильных радикалов при полимеризации на основе таких прекурсоров, как амины, имеют ряд преимуществ: низкая стоимость и коммерческая доступность по сравнению с низкомолекулярными алкоксиаминами (**AA**), достаточно высокая эффективность вторичных аминов. Указанные факторы весьма важны для перспективы практической реализации процесса. Исследуемые объекты в плане эффективности в КРП СТ можно расположить в ряд: **ТЕМП>ДБА>ТЕМОП>ТБА**. Критически анализируя особенности полимеризации СТ и ММА в присутствии бинарных систем амин+окислитель, можно заключить, что выбранные соединения хотя и способны выступать в качестве агентов КРП СТ, но существенный вклад различных побочных процессов в ряде случаев полимеризации СТ и особенно ММА приводит к возрастанию полидисперсности образцов в ходе полимеризации, что может ограничивать область применения данных систем.

### 3. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С УЧАСТИЕМ «СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК» КАК ИСТОЧНИКОВ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Развиваемые рядом научных школ подходы *in situ* формирования нитроксильных радикалов и АА на основе нитронов и нитрозосоединений и их использование в контролируемом синтезе полимеров можно условно разделить на два направления. Первое направление заключается в образовании низкомолекулярных АА определенной структуры в среде растворителя и дальнейшем их использовании в полимеризации при повышенных температурах. Второе основано на формировании высокомолекулярных алкоксиаминов (**BAA**). Подавляющее большинство работ

зарубежных авторов по использованию «спиновых ловушек» сфокусировано на первом направлении. Исследования, проводимые в нашем коллективе, сосредоточены на синтезе ВАА и их применении в более низкотемпературных режимах полимеризации широкого круга мономеров.

# 3.1. Влияние структуры нитрона на формирование высокомолекулярных алкоксиаминов *in situ*

Первоначальное изучение влияния структуры нитрона на особенности формирования высокомолекулярных нитроксилов *in situ* в различных температурных режимах проводилось на примере СТ. В качестве исследуемых объектов были выбраны циклические нитроны пиразинового (7 и 8) и имидазолинового (9 – 11) рядов, а также нитроны ациклического строения (ФБН, БМФО, ФБН-Сг, ДФН и ДФН-Сг), представленные на схеме 3. С целью определения оптимальных условий формирования высокомолекулярных нитроксилов в среде СТ с участием данных нитронов нами варьировались такие параметры, как их концентрация, температура и природа инициатора (ПБ и ДАК).

Схема 3. Структуры нитронов, используемых в качестве источников высокомолекулярных алкоксиаминов.

#### Нитроны пиразинового и имидазолинового рядов.

**Таблица 4.** Полимеризация СТ в присутствии 1 мол.% инициатора и 1.5 мол.% нитронов пиразинового и имилазолинового рядов.

111111111111111111111111111111111111111	OVIIIIIOD	от е ридев	<u> </u>				
№	Нит-	Ини-	T/ °C	<i>t</i> /ч	Конвер-	$M_n \times$	Ð
п.п.	рон	циатор	1/ C	1/4	сия/%	$10^{-3}$	D
1		ПБ	90	2	90	24	2.6
2	-	HD	110	1	92	18	3.2
3	-	ПАІС	70	8	100	45	5.0
4		ДАК	110	4.3	85	16	<b>5.1</b>
5	7	ПЕ	90	4	90	20	2.4
6	1	ПБ	110	4	73	18	3.2
7	7	П А І/	70	4	90	43	3.7
8	7	ДАК	110	10	71	27	3.4
13	0	ПБ	90	100	48	7	12.8
14	9	ПБ	110	100	39	86	2.0
15	0	ДАК	70	100	45	14	4.5
16	9	дак	110	42	77	15	3.5

Показано, что влияние нитронов пиразинового ряда (на примере **7**) на процесс гомополимеризации CT 4). незначительно (табл. Полимеры характеризуются значениями высокими  $M_n$ ПС, MM соизмеримыми синтезированными В условиях классической радикальной полимеризации, и имеют широкое ММР, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения D.

В случае использования нитронов имидазолинового ряда в низкой концентрации (0.15 мол.%) и ПБ (1 мол.%) полимеризация протекает до глубоких конверсий со скоростью,

сопоставимой скорости процесса на радикальном инициаторе. Увеличение концентрации нитронов имидазолинового ряда **9** и **10** (табл. 4, представлено на примере **9**) до 1.5 мол.% оказывает ингибирующее воздействие на ход процесса: происходит возрастание времени достижения глубоких степеней превращения мономера. При этом кривые ММР ПС, синтезированных в присутствии 1.5 мол.% нитронов, имели бимодальный вид. В случае введения в полимеризационную систему нитрона **11**, имеющего метильные заместители у каждого атома имидазолинового кольца, влияния на синтез ПС не выявлено. В целом исследуемые нитроны пиразинового и имидазолинового рядов показали себя малоэффективными акцепторами высоко- и низкомолекулярных радикалов, образующихся в процессе полимеризации. В этой связи дальнейшие исследования с их участием не проводились.

Ациклические нитроны. Методом ЭПР доказано образование нитроксильных радикалов при полимеризации СТ в присутствии ациклических нитронов. Спектры ЭПР БМФО и ФБН с активными радикалами представляют собой триплеты дублетов. Установлено, что в отличие от незамещенных аналогов ФБН и ДФН их хромсодержащие производные обладают более высокой акцептирующей способностью. Таким образом, ациклические нитроны в полимеризации СТ должны играть более существенную роль в отличие от нитронов пиразинового и имидазолинового рядов.

**Таблица 5.** Молекулярно-массовые характеристики образцов ПС, синтезированных в присутствии ациклических нитронов различного строения. Соотношение концентраций компонентов системы:

 $[CT]_O = 8.71$  моль/л,  $[CT]_O:[I]_O:[Hutpoh]_O = 100:1:1.5$ .

No	Цитрои	Инициатор	T/°C	t/ч	Конверсия/	$M_n \times$	Ð
п.п.	Нитрон	$(\mathbf{I})$	1/-C	l/4	%	$10^{-3}$	D
1	БМФО	ПБ	90	120	44	92.0	2.7
2	БМΦО	11D	110	94	71	11.0	8.6
3			70	100	64	8.2	1.9
4	БМФО	ДАК	90	28	82	8.4	1.9
5			110	48	54	7.3	2.4
6	ФБН	ПБ	90	90	72	16.0	1.7
7	ФИП	1110	110	19	83	10.0	2.4
8			70	120	36	6.0	1.8
9	ФБН	ДАК	90	63	82	10.8	1.4
10			110	19	67	14.0	1.6
11			70	55	65	11.0	2.3
12	ФБН-Cr	ДАК	90	18	77	12.8	1.9
13			110	5	81	11.9	1.9
14	пљп	ПГ	90	100	10	6.3	7.9
15	ДФН	ПБ	110	100	73	58.0	2.4
16			70	8	90	36.0	4.3
17	ДФН	ДАК	90	3	70	26.0	3.3
18			110	100	78	40.0	3.3
19			70	8	88	29.0	4.0
20	ДФH-Cr	ДАК	90	8	80	17.9	3.5
21			110	17	63	18.5	2.7
	D			ФГП		_	

Действительно, в случае полимеризации СТ в присутствии ДАК и структурных аналогов БМФО и ФБН синтезированные полимеры характеризуются D=1.4-2.4(табл. 5). отличие от данных систем, при использовании ДФН, содержащего два ароматических кольца, ПС полидисперсность составляет значения 3.3-4.3. При 70°C процесс протекает с высокой скоростью, что свидетельствует 0 более низкой акцептирующей способности ДФН по сравнению с ФБН и БМФО.

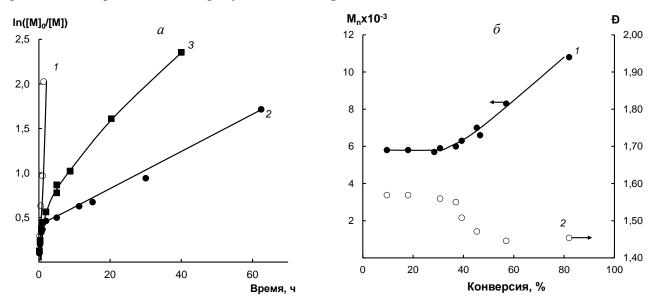
Введение в структуру ФБН хромтрикарбонильной группы приводит к некоторому изменению его влияния на полимеризацию СТ. Так, при использовании ФБН-Сг предельная степень превращения мономера в полимер возрастает по сравнению с ФБН во всем изучаемом

интервале температур (табл. 5). В случае ДФН-Сг наличие хромтрикарбонильной группы в структуре нитрона в области температур 70-90°С не оказывает существенного влияния на ММХ и степень полимеризации СТ. В целом в данном температурном интервале процесс полимеризации СТ в присутствии ДФН-Сг протекает с более высокой общей скоростью в сравнении с ФБН-Сг. Кривые ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии хромсодержащих нитронов, как и в присутствии ФБН и ДФН, унимодальные. При замене инициатора ДАК на ПБ общая скорость полимеризации СТ с участием трех нитронов ациклического строения, не содержащих в своем составе хромтрикарбонильную группу, уменьшается (табл. 5). При этом практически во всех случаях использования пероксидного инициатора коэффициенты полидисперсности полученных образцов возрастают.

Таким образом, первоначальный скрининг процесса полимеризации СТ в присутствии нитронов различного строения показал, что наиболее эффективными акцепторами активных радикалов являются ФБН и БМФО. В этой связи был проведен более детальный анализ закономерностей полимеризации СТ в их присутствии.

#### 3.2. Нитроны в контролируемой радикальной полимеризации стирола

Радикальная полимеризация стирола в присутствии алкоксиаминов, формирующихся *in situ* на основе нитронов. Сравнивая закономерности полимеризации СТ с участием ФБН и БМФО, которые являются структурными аналогами, необходимо подчеркнуть, что в присутствии БМФО общая скорость полимеризации СТ при 90°С существенно выше скорости полимеризации СТ в присутствии ФБН (рис. 5 a).



**Рис. 5.** (а) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 90°С в присутствии 1.0 мол.% ДАК и нитронов (1.5 мол.%): I – без нитрона; 2 – ФБН; 3 – БМФО. (б) Зависимость  $M_n$  (I) и коэффициента полидисперности (2) образцов ПС, полученных в присутствии 1.0 мол.% ДАК и 1.5 мол.% ФБН при 90°С, от конверсии.

Кинетические кривые 2 и 3, представленные на рис.5 a, имеют два участка. Первый участок (до 5 ч) соответствуют начальному процессу формирования AA *in situ*. На этом этапе происходит распад ДАК с генерированием радикалов, инициирование полимеризации и образование ВАА (схема 4). Второй участок кинетической кривой, как в случае ФБН, так и БМФО резко отличается

по скорости от первоначального этапа, полимеризация протекает с меньшей скоростью по сравнению с первым этапом. Это связано с тем, что после 5 часов полимеризации в системе практически отсутствует радикальный инициатор ДАК (период его полураспада при температуре 90°С составляет 25 мин) и процесс реализуется до глубокой конверсии за счет обратимого обрыва растущего радикала на высокомолекулярном нитроксиле, т.е. за счет реализации механизма обратимого ингибирования.

Схема 4. Схема образования высокомолекулярных нитроксилов (алкоксиаминов) различного строения в присутствии ФБН.

Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ФБН, генерирующего АА в процессе полимеризации, представлены на рис. 5 б. Аналогичный вид кривых характерен и для БМФО. В случае полимеризации в присутствии ФБН наблюдается существенный рост ММ на второй стадии полимеризации и снижение коэффициента полидисперсности с увеличением степени превращения мономера до минимального значения 1.45 (рис. 5 б). При полимеризации СТ в присутствии ФБН наблюдаются узкие унимодальные кривые, которые постепенно сдвигаются в область более высоких значений ММ. Образцы, синтезированные в присутствии БМФО, характеризуются более высокими Д и широким ММР макромолекул. Следует отметить, что взаимодействие гидроксильной группы БМФО с нитроксильным фрагментом может привести к внутримолекулярному переносу атома водорода и, как следствие, постепенной гибели нитроксильных радикалов и образованию «мертвого» полимера. Данный факт обуславливает меньшую эффективность ВАА на основе БМФО как регулятора ММХ по сравнению с аналогами на основе ФБН.

Эффективность низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов в синтезе полистирола. Нами проведен сравнительный анализ особенностей полимеризации СТ в

присутствии AA различной структуры и MM (схема 5). Синтез низкомолекулярных AA осуществляли по методике Граббса на основе МНП и различных галогенпроизводных соединений. Образование BAA проводили в присутствии ФБН и БМФО *in situ*, при этом условия синтеза подбирались таким образом, чтобы MM BAA в присутствии различных спиновых ловушек были максимально сопоставимы. Основные характеристики AA приведены в табл. 6.

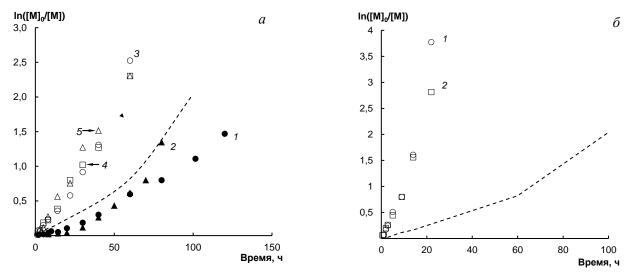
Схема 5. Структуры низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов, используемых в работе.

**Таблица 6.** Условия синтеза высокомолекулярных АА при 90°С и их молекулярно-массовые характеристики.

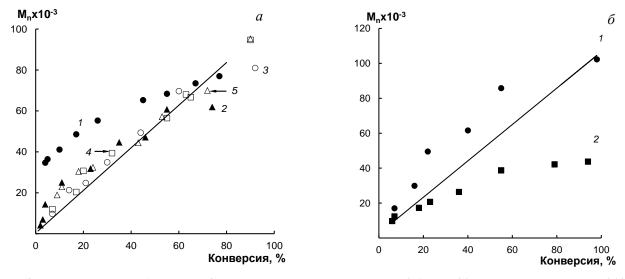
BAA	Система	[ДАК]/ мол.%	Нитрон (мол.%)	<i>t</i> /ч	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Ð
14	$V(C_6H_6)/V(CT) = 1:1$	2	ФБН (4)	2.0	2.6	3.0	1.15
15	CT	1	ФБН (1.5)	0.7	6.4	9.5	1.48
16	CT	1	ФБН (1.5)	62.4	10.8	15.7	1.45
17	$V(C_6H_6)/V(CT) = 1:1$	2	БМФО (4)	2.0	2.5	3.0	1.20
18	CT	1	БМФО(1.5)	0.7	6.3	10.0	1.59

Синтез полистирола в присутствии низкомолекулярных алкоксиаминов. Детальное исследование полимеризации СТ в присутствии 0.1 мол.% АА 12 и 13 показало, что при температуре 70°С процесс не реализуется до глубоких конверсий, а в случае использования АА 12, образуется полимер с бимодальным ММР. Повышение температур полимеризации до 90°С и выше (110°С) позволяет достичь глубоких степеней превращения мономера.

Как видно из рис. 6 а, процесс полимеризации СТ при 90°C также протекает с низкими высокие конверсии достигаются лишь зa 80-120 полулогарифмические кинетические зависимости при данных условиях нелинейные, что говорит о непостоянстве концентрации радикалов роста в процессе полимеризации СТ. Зависимость ММ от конверсии в случае использования АА 13, содержащего в своем составе аналог метакрилатного фрагмента, носит линейный характер и хорошо коррелирует с теоретическими значениями (рис. 7 а). При использовании АА 12 также наблюдается возрастание ММ с конверсией, но вследствие низкой эффективности инициирования полимеризации на начальной стадии значения ММ выше теоретически ожидаемых (рис. 7 а). При этом в случае использования АА 12 с фенилэтильным структурным фрагментом полидисперсность на начальной стадии полимеризации достаточно высокая (D = 1.95) и снижается в течение процесса до D = 1.31. АА 13 в отличие от АА 12 позволяет получать ПС при 90°С с низкими значениями полидисперсности во всем интервале превращений мономера в полимер (D = 1.24 - 1.28).



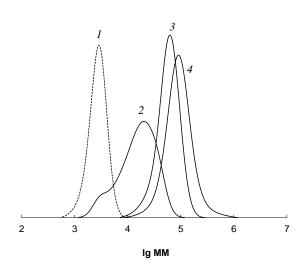
**Рис. 6.** Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 90°С в присутствии 0.1 мол.% алкоксиаминов. Штриховая линия — термическая полимеризация СТ. (*a*) низкомолекулярные AA: I - 12, 2 - 13 и BAA, синтезированные в присутствии ФБН.  $M_w$  BAA: 3 - 3000; 4 - 9500; 5 - 15700. (*б*) BAA, синтезированные в присутствии БМФО.  $M_w$  BAA: 1 - 3000; 2 - 10000.



**Рис. 7.** Зависимость  $M_n$  образцов ПС, полученных в присутствии 0.1 мол.% алкоксиаминов при 90°С, от конверсии. (*a*) низкомолекулярные AA: I - 12, 2 - 13 и BAA, синтезированные в присутствии ФБН,  $M_w$  BAA: 3 - 3000; 4 - 9500; 5 - 15700. (*б*) BAA, синтезированные в присутствии БМФО,  $M_w$  BAA: 1 - 3000; 2 - 10000. Линия – теоретические значения  $M_n$  для низкомолекулярных AA.

полимеризации Особенности стирола в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов. Для проведения контролируемого синтеза ПС были использованы ВАА с определенной ММ, структуры которых представлены на схеме 5, а молекулярно-массовые характеристики ВАА приведены в табл. 6. Процессы полимеризации при 90°C в присутствии ВАА, синтезированных как в присутствии ФБН, так и БМФО, реализуются с гораздо с большей скоростью, чем автополимеризация СТ и его полимеризация с участием низкомолекулярных АА (рис. 6 a и  $\delta$ ). Полимеризация СТ в присутствии ФБН-содержащих ВАА (14, 15, 16) и ВАА 17 и 18 на основе БМФО независимо от ММ используемых ВАА протекает без автоускорения с постоянной скоростью (рис. 6 а и б). При этом общая скорость полимеризации СТ в присутствии БМФО-содержащих ВАА выше скорости полимеризации мономера с участием ВАА на основе ФБН.

Установлено, что в случае полимеризации СТ в присутствии ФБН-содержащих ВАА экспериментальные значения  $M_n$  синтезированных образцов (рис. 7 a) достаточно хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными ММ и увеличиваются с конверсией линейно для всех типов исходных ВАА.



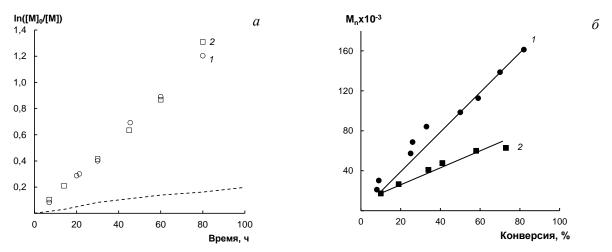
**Рис. 8.** Кривые ММР ПС, синтезированного в присутствии ВАА на основе ФБН с  $M_w$  =3000. Т=90°С. I – Исходный макроинициатор. Конверсия, %: 2-7; 3-44; 4-92.

Вместе с тем полидисперсность ПС уменьшается увеличением степени превращения мономера ДО некоторых минимальных значений (D = 1.26 для AA **14** и **15**, D = 1.36 для **16**), однако на глубоких конверсиях наблюдается её рост до D = 1.43 – 1.51. Данные ГПХ-анализа свидетельствуют о постепенном уменьшении доли исходного ВАА, мода последовательно сдвигается в область высоких ММ с увеличением конверсии, что отражено на примере ВАА с ММ 3000 (рис. 8). Приведенный вид кривых характерен для процессов, протекающих ПО механизму обратимого ингибирования.

Наличие в структуре высокомолекулярных нитроксилов на основе БМФО гидроксильного фрагмента, способного к внутримолекулярному переносу атома водорода, существенным образом влияет на ММХ полимеров. Так, в случае применения ВАА 17 с ММ=3000 Da при 90°C наблюдается линейный рост  $M_n$  с увеличением степени превращения мономера (рис. 7 б). Однако практически на протяжении всего процесса полимеризации экспериментальные значения ММ полимеров выше теоретически рассчитанных. В целом коэффициенты полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии ВАА 17 на основе БМФО ( $M_w = 3000 \, \mathrm{Da}$ ), первоначально уменьшаются по ходу процесса, но на глубоких конверсиях возрастают и достигают значения 2.2. Однако кривые ММР образцов ПС, синтезированных на основе данного ВАА, на глубоких конверсиях остаются унимодальными, как и в случае ФБН. Увеличение ММ алкоксиамина до 10000 Da (ВАА 18) приводит к еще более существенному отклонению роста ММ с конверсией от идеальной контролируемой полимеризации (рис. 7 б). Экспериментальные значения  $M_n$  существенно ниже теоретически ожидаемых ММ ПС, при этом на более глубоких степенях превращения мономера происходит замедление роста ММ. При использовании ВАА 18 получается ПС высокой полидисперсности, значения которой возрастают с увеличением степени превращения (D = 2.4 - 3.6).

На особенности полимеризации СТ в присутствии БМФО-содержащих ВАА существенное влияние оказывает температура. В отличие от ФБН-содержащих ВАА при  $70^{\circ}$ С полимеризация СТ с участием ВАА (**17** и **18**) с ММ 3000 и 10000 Da реализуется до более глубокой конверсии ( $70^{\circ}$ ). Линейная зависимость  $ln([M]_{\circ}/[M])$  от времени при полимеризации СТ с участием БМФО-содержащих ВАА (**17** и **18**) при  $70^{\circ}$ С указывает на то, что скорость реакции имеет первый порядок

по мономеру, а концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса (рис. 9 a).



**Рис. 9.** (*a*) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ при 70°С в присутствии 0.1 мол.% БМФО-содержащих ВАА. Штриховая линия — термическая полимеризация СТ. (*б*) Зависимость  $M_n$  образцов ПС, полученных в присутствии 0.1 мол.% БМФО-содержащих ВАА при 70°С, от конверсии.  $M_w$  ВАА: I - 3000; 2 - 10000.

Процесс сопровождается линейным ростом ММ с увеличением степени превращения мономера (рис. 9 б), причем с уменьшением ММ алкоксиамина рост ММ ПС с конверсией более выражен. Полидисперсность образцов, синтезированных в присутствии ВАА 17, с конверсией уменьшается до некоторых минимальных значений (1.5), однако, на глубоких конверсиях наблюдается ее рост до 1.6. Как и при 90°С, в присутствии БМФО-содержащих ВАА при 70°С также наблюдается четкое смещение кривых ММР ПС в область больших ММ.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что ВАА на основе ФБН и БМФО способны к обратимому ингибированию полимеризации СТ в более низкотемпературном режиме по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Показано, что ФБН-содержащие ВАА позволяют более эффективно регулировать ММХ по сравнению с ВАА на основе БМФО. Однако ВАА на основе БМФО позволяют осуществлять контролируемый синтез ПС с достаточно высокими скоростями при более низких температурах (70°С).

Установление структуры и модификация высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных в присутствии ациклических нитронов. При полимеризации в присутствии спиновых ловушек возможно образование как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных АА (схема 4). С целью доказательства конечной структуры ВАА, получаемых in situ, были проанализированы АА на основе ФБН и БМФО различной ММ. Синтезированные in situ ВАА в дальнейшем подвергались модификации и термической деструкции (схема 6). В качестве модифицирующих агентов были выбраны: СВг<sub>4</sub>, 3,5-ди-трет-бутилбензохинон-1,2 (35Q), ДАК, додецилмеркаптан (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH), нитроксил 3. Следует отметить, что распад и модификация ВАА, содержащего в своем составе внутримолекулярную лабильную группу С-ON<, будут протекать отличным образом от процессов, характерных для низкомолекулярных АА и ВАА с концевым нитроксильным фрагментом. В случае последних не должно наблюдаться изменения их ММХ. Модификация и разложение ВАА, содержащего нитроксильный фрагмент внутри цепи, будет протекать с уменьшением ММ конечного продукта.

$$P_n$$
  $P_n$   $P_n$ 

Схема 6. Модификация АА в присутствии различных агентов.

Полученные результаты по термолизу и модификации AA, синтезированных в присутствии ФБН и БМФО, представлены в табл. 7. Введение в систему различных агентов (ингибиторов, передатчиков) приводит к снижению MM ВАА. Наибольшее уменьшение  $M_n$  ВАА наблюдается при использовании CBr4, а также при проведении термолиза в ВАА на воздухе в присутствии низкомолекулярного нитроксила 3. Как видно из представленных данных, ВАА достаточно эффективно распадаются при 90°С, повышение температуры до 130°С не приводит к увеличению процента снижения MM, что говорит об идентичном и полном распаде ВАА при 90°С в выбранных условиях. На рис. 10 видно четкое смещение кривых MMP продуктов модификации и термолиза в область более низких значений MM.

Таблица 7. Молекулярно-массовые характеристики продуктов термолиза и модификации ВАА,

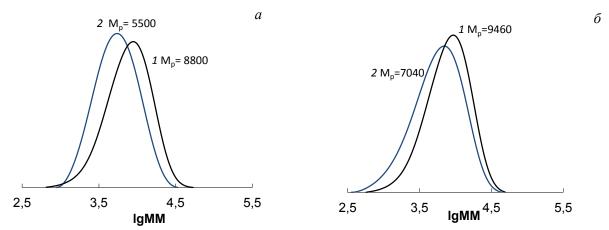
синтезированных in situ на основе ФБН или БМФО.

BAA	Компоненты	T/°C	<i>t</i> <sub>модиф</sub> / <b>ч</b>	$M_n$	$M_w$	$M_p$	Đ	$\Delta M_p^{a}$	$\Delta M_p / \%$
19	Исходный (ФБН)	90	-	2400	2900	2800	1.21	-	-
	$C_6H_6$ , $C_{12}H_{25}SH$	90	20	2300	2500	2260	1.09	540	19
	$C_6H_6$ , Д <b>АК</b>	90	20	2000	2500	2280	1.25	520	19
	$C_6H_6$ , $\mathbf{CBr_4}$	90	20	1600	2200	2100	1.38	700	25
20	Исходный (ФБН)	90	-	6700	10000	8800	1.49	-	-
	ДМСО, $3, O_2$	130	6	4800	6900	5500	1.44	3300	38
	$C_6H_6$ , $C_{12}H_{25}SH$	90	20	5300	7100	5700	1.34	3100	35
	$C_6H_6$ , Д <b>АК</b>	90	20	5100	8000	6900	1.57	1900	22
	$C_6H_6$ , $\mathbf{CBr_4}$	90	20	4400	7700	6500	1.75	2300	26
	THF, <b>35Q</b>	130	6	5600	7600	6300	1.36	2500	28
21	Исходный (БМФО)	90	-	2500	3100	2920	1.24	-	-
	$C_6H_6$ , $C_{12}H_{25}SH$	90	20	2400	2700	2450	1.13	470	16
	$C_6H_6$ , Д <b>АК</b>	90	20	1900	2400	2160	1.26	760	26
	$C_6H_6$ , $\mathbf{CBr_4}$	90	20	1300	2300	1830	1.78	1090	37
22	Исходный (БМФО)	90	-	6700	10400	9460	1.55	-	-
	$C_6H_6$ , $C_{12}H_{25}SH$	90	20	6100	8600	7290	1.40	2170	23
	$C_6H_6$ , Д <b>АК</b>	90	20	5200	8400	7040	1.62	2420	26
	$C_6H_6$ , $\mathbf{CBr_4}$	90	20	4700	8200	7040	1.74	2420	26

 $<sup>\</sup>overline{{}^a}$   $\Delta M_p = M_{p,\; ext{исходного}}$  -  $M_{p,\; ext{модифицированного}}$ 

На основании полученных данных можно сделать вывод, что развиваемый подход формирования ВАА *in situ* позволяет синтезировать продукты с нитроксильной группой, расположенной в середине полимерной цепи. При этом количество звеньев СТ, входящих в полимерные цепи на первоначальном этапе присоединения к нитрону ( $\sim$ P<sub>1</sub>•), и в цепи, взаимодействующей с уже сформировавшимся высокомолекулярным нитроксилом ( $\sim$ P<sub>2</sub>•), неравноценное. Их соотношение в случае ФБН-содержащего ВАА составляет  $\sim$  3:1, а для БМФО-

содержащего ВАА ~1.7:1.



**Рис. 10.** Кривые ММР исходного ВАА (1) и после (2) проведения термолиза в присутствии различных агентов: (*a*) ВАА на основе ФБН – **20**, ДМСО, **3**, **O**<sub>2</sub>, (*б*) ВАА на основе БМФО – **22**,  $C_6H_6$ , **CBr**<sub>4</sub>.

ВАА **19** и **21**, а также продукты их модификации были проанализированы методом MALDI-ТОГ в присутствии различных матриц (**DHB**, **Ditranol**, **DCTB**). В присутствии DHB без применения соли для исходных полимеров зафиксированы сигналы, соответствующие наличию нитроксильной группы. Также были проанализированы спектры BAA **19** и **21**, прошедшие модификацию в присутствии различных агентов ( $C_{12}H_{25}SH$ ,  $CBr_4$ , ZAK). Наличие сигналов, соответствующих модифицированным звеньям, подтверждает успешность применяемого подхода.

Таким образом, в результате проведенных исследований по полимеризации стирола в присутствии формирующихся *in situ* ВАА однозначно показана возможность их использования для полимеризации СТ в режиме обратимого ингибирования при более низких температурах в отличие от низкомолекулярных аналогов. Разработанный подход модификации и термолиза ВАА с применением MALDI- ТОF анализа позволил точно установить их структуру и, в частности, выявить местоположение нитроксильного фрагмента. Полученные данные свидетельствую о том, что по своей реакционной способности ВАА, формируемые *in situ* и содержащие нитроксильную группу внутри цепи, отличаются от ВАА с концевым нитрокисльным фрагментом.

# 3.3. Влияние строения мономера и макрорадикала на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в присутствии нитронов

На примере полимеризации ряда виниловых мономеров (ММА, БА, БМА, ОМА, АН, эфиры метакриловой кислоты фракции  $C_{10}$ - $C_{14}$ , ВП, ВА) и нитронов различного строения установлено влияние природы радикалов роста и структуры спиновых ловушек на условия формирования ВАА и закономерности полимеризации с их участием. При введении нитронов в указанные мономерные системы за исключением ВА, в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, наблюдаются основные признаки КРП.

1) Полимеризация виниловых и (мет)акриловых мономеров протекает без выраженного автоускорения (рис. 11 a и  $\delta$ ). Проведение полимеризации данных мономеров в присутствии ВАА, формирующихся *in situ* на основе ФБН, в отличие от низкомолекулярных аналогов, в большинстве случаев не оказывает существенного влияния на начальную скорость полимеризации и общую продолжительность процесса;

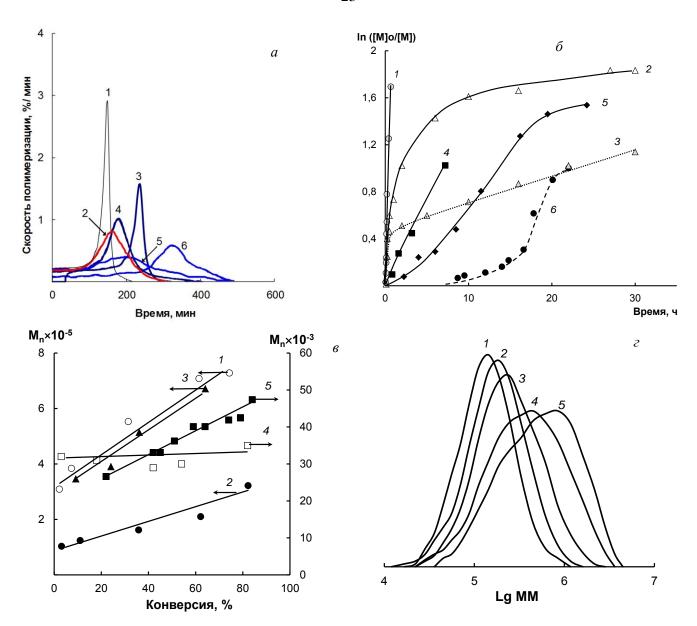


Рис. 11. (а) Дифференциальные кривые полимеризации ММА, инициируемой 0.1 мол.% ДАК в присутствии ациклических 0.8 мол.% нитронов при 60°С. *I* − без нитрона; 2 − БМФО; 3 − ДФН; 4 − ДФН-Сг; 5 − ФБН; 6 − ФБН-Сг. (б) Зависимость ln([M]₀/[M]) от времени при полимеризации различных мономеров, инициируемых 1 мол.% ПБ (кривая *I*), ДАК (кривые 2 − 6) в присутствии ФБН. *I* − ОМА, 100°С, 2.0 мол.% ФБН; 2 − АН, 90°С, 5×10<sup>-3</sup> моль/л ДАК и ФБН, V<sub>AH</sub>:V<sub>ДМСО</sub>=1:2; 3 − АН, 110°С, 5×10<sup>-3</sup> моль/л ДАК и ФБН, V<sub>AH</sub>:V<sub>ДМСО</sub>=1:2; 4 − БА, 65°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.02 мол.% ФБН; 5 − БМА, 50°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.2 мол.% ФБН; 6 − ВП, 60°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% ФБН. (в) Зависимость ММ полимеров от конверсии. *I* − ПММА, 50°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.8 мол.% ФБН; 2 − ПММА, 50°С, 0.1 мол.% ЦПК, 0.4 мол.% ФБН; 3 − ПБА, 65°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.02 мол.% ФБН; 4 − ПОМА, 100°С, 1 мол.% ПБ, 2 мол.% ФБН; 5 − ПАН, 90°С, ДАК и ФБН − 5×10<sup>-3</sup> моль/л, V<sub>AH</sub>:V<sub>ДМСО</sub>=1:2. (г) Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии 0.1 мол.% ЦПК и 0.4 мол.% ФБН при 50°С: Конверсия, %: *I* − 3.1; 2 − 11.0; 3 − 35.8; 4 − 62.1; 5 − 82.2.

2) Линейный рост  $M_n$  и  $M_\eta$  синтезированных полимеров с конверсией мономера (рис. 11  $\epsilon$ ). При применении подхода генерирования высокомолекулярных нитроксильных радикалов *in situ* зависимость MM от конверсии не аппроксимируется к нулю. Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, показывает среднюю MM формирующегося в случае метакриловых мономеров высокомолекулярного нитроксила или BAA, образующихся в среде таких мономеров как AH, БA, ВП;

- 3) Кривые MMP полимеров с ростом конверсии равномерно смещаются в область более высоких MM (рис.  $11 \ 2$ );
- 4) Коэффициенты полидисперсности образцов в ряде случаев несколько уменьшаются с увеличением степени превращения мономера (табл. 8), при этом данный параметр существенно меньше, чем для полимеров, синтезированных на традиционных инициаторах в промышленных условиях (индекс полидисперсности которых составляет 3-5);

**Таблица 8.** Основные характеристики процессов полимеризации и полимеров, полученных в присутствии ФБН.

, D <u>11.</u>							
<b>№</b> п.п.	Полимер	T/°C	Инициатор (концентрация)	Инициатор/ нитрон	<i>t</i> /ч	Конверсия/ %	Ъ
1				-	8.0	91	3.0
2	TIMANAA	50	ДАК	1:8	1.0	2	1.8
3	ПММА	50	(0.1 мол.%)		13.0	64	1.8
4					16.0	78	2.1
5			11111/	-	2.5	82	>3
6	ПММА	50	ЦПК (0.10/)	1:4	0.2	3	1.6
7			(0.1 мол.%)		7.0	82	2.5
8	TIENA A <sup>a</sup>	50	ДАК	1. 2	2.0	10	нрб
9	ПБМА	50	(0.1 мол.%)	1: 2	24.2	79	нр
10	$\Pi OMA^a$	65	ДАК (0.1 мол.%)	1: 2	5.2	75	1.8
11	ПОМА	100	ПБ	-	0.2	84	3.7
12	ПОМА	100	(1 мол.%)	1: 2	0.7	82	2.1
13	ПЦМА	65	ДАК (0.4 мол.%)	1: 2	6.1	80	нр
14	С С	100	ПБ	-	9	93	4.4
15	$C_{10}$ - $C_{14}$	100	(0.04  моль/л)	1: 2	14	54	2.5
16	$\Pi B A^a$	65	ДАК	1: 0.2	0.8	9	1.9
17	IIDA	05	(0.1 мол.%)	1. 0.2	7.2	64	2.0
18			ДАК	-	1.3	99	>3.5
19	$\Pi \mathrm{BA}^a$	65	дак (0.1 мол.%)	1:0.1	2.5	7	1.6
20			(0.1 MOJ1.70)		4.0	99	>2.8
21			ДАК	-	0.5	72	3.3
22	ПВА	120	дак (0.1 мол.%)	1:1	13.0	12	2.3
23					65.0	27	4.4
24			ДАК	-	8.0	97	3.0
25	25 ΠΑΗ <sup><i>a</i></sup> 90 26				0.3	22	1.7
26			$V_{AH}:V_{JMCO}=1:2)$		27	84	1.7
TITALA		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	- ПОМА	<u></u>	TITINA	·	ПГА

 $^a$  **ПБМА** – полибутилметакрилат, **ПОМА** – полиоктилметакрилат, **ПЦМА** – полицетилметакрилат, **ПБА** – полибутилакрилат, **ПВА** – поливинилацетат, **ПАН** – полиакрилонитрил.  $^{\delta}$ нр – образец нерастворим.

5) Полимеры на основе ВП, АН и др., полученные в присутствии ФБН, способны сами выступать в качестве макроинициаторов.

Проведенные исследования полимеризации различных мономеров в присутствии высокомолекулярных нитроксильных радикалов, формируемых *in situ* на основе ФБН, убедительно свидетельствуют о влияние природы мономера и растущего радикала на условия реализации процесса. Так, в случае полимеризации метакриловых мономеров (ММА, БМА, ОМА, ЦМА – мономеров, образующих объемные третичные радикалы роста) в присутствии ФБН наблюдается незначительный период индукции, и основные закономерности контролируемого

механизма осуществляются при концентрации ФБН, превышающей концентрацию ДАК. Полимеризация БА, СТ, АН, ВП – мономеров, образующих вторичные растущие макрорадикалы, при введении ФБН сопровождается существенным периодом индукции. При этом контролируемый процесс реализуется при значительно меньших концентрациях спиновой ловушки, и в ряде случаев при более высокой температуре.

Данные особенности могут быть объяснены рядом факторов. Во-первых, константы скоростей акцептирования короткоживущих вторичных и третичных радикалов роста спиновой ловушкой могут различаться почти на порядок. Во-вторых, как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения пространственно-затрудненные высокомолекулярные нитроксильные радикалы и третичные макрорадикалы образуют менее прочную, а значит более лабильную связь по сравнению со вторичными радикалами роста. При этом существенную роль играет сопряжение неспаренного электрона радикала, например, с ароматическим кольцом, в случае растущего радикала стирола, или карбонильной группой для акрилатов. Квантово-химические расчеты показывают, что энергия лабильной связи в аддуктах макрорадикал – высокомолекулярный нитроксил существенно зависит от строения стабильного нитроксильного радикала. Так, в случае полимеризации (мет)акриловых мономеров (ММА, БМА, БА) энергия связи C-ON< между 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидилоксил растущим макрорадикалом  $(TEMO\PiO)$ зависимости от строения макрорадикала имеет значение от 89 до 104 кДж/моль. Для (мет)акриловых мономеров в присутствии ФБН энергия связи между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксилом составляет значительно меньшую величину – около 43-74 кДж/моль. Следовательно, при полимеризации указанных мономеров в присутствии ФБН имеет место образование менее прочной, а значит более лабильной связи C-ON<. Такая связь способна обратимо диссоциировать при более низкой температуре, чем в случае ТЕМОПО и его аналогов. Интересными и в чем-то неожиданными оказались результаты полимеризации ВА в присутствии ФБН. Установлено, что в данном случае контроль кинетики полимеризации и ММХ отсутствуют. Спиновая ловушка действует как обычный ингибитор полимеризации. Высокие значения энергии диссоциации связи для ВАА на основе ВА, полученные методом квантово-химического моделирования, однозначно объясняют особенности его полимеризации в присутствии ФБН. Втретьих, исключено, что в процессах полимеризации метакриловых мономеров превалирующую роль с участием высокомолекулярных нитроксилов будут играть реакции внутримолекулярного и межмолекулярного диспропорционирования, хотя вклад данных реакций уменьшается с понижением температуры синтеза полимеров. Действительно, анализ спектров MALDI-TOF низкомолекулярного ПММА ( $M_n$ = 4500 Da, D=1.87), полученного в присутствии 4 мол.% ФБН и 2 мол.% ДАК при 90°С в бензоле ( $V_{\text{бензола}}$ :  $V_{\text{MMA}}$ =50:50), свидетельствует, что в данном случае основные пики, наблюдаемые в спектре, соответствуют структурам, принадлежащим продуктам рекомбинации и диспропорционирования полимерных цепей. Методом ЯМР спектроскопии на примере данного образца также показано, что он содержит в составе ω-концевые двойные связи. Однако проведенный высокомолекулярных образцов ПММА свидетельствует о несколько меньшем процентном содержании винилиденовых групп в ПММА, синтезированном с участием ФБН, в сравнении с

полимером, полученным традиционным путем.

Таким образом, нитроны способны выполнять роль регуляторов ММХ при полимеризации широкого круга мономеров, однако, в случае метакриловых мономеров образующиеся *in situ* высокомолекулярные нитроксильные радикалы в процессе полимеризации с большой долей вероятности взаимодействуют с радикалами роста по механизму межмолекулярного диспропорционирования с образованием «мертвой» цепи.

# 3.4. Нитрозосоединения в контролируемой радикальной полимеризации мономеров винилового ряда

В качестве источников нитроксильных радикалов наряду с нитронами использовались нитрозосоединения, в частности МНП и НД (схема 7).

$$\sim$$
 N=O  $\sim$  N=N-N-Bu-t  $\sim$  N=N-N-N-MHII  $\sim$  НД  $\sim$  БФТ ДФТ

Схема 7. Структуры нитрозосоединений и окситриазенов, используемых в полимеризационных процессах.

При осуществлении полимеризации ММА, ОМА, СТ и БА в присутствии МНП и НД наблюдаются аналогичные закономерности КРП, как и в случае нитронов: 1) подавление гельэффекта (рис. 12 a и  $\delta$ ). Кинетические данные полимеризации ММА и СТ свидетельствуют о том, что введение алифатического или ароматического нитрозосоединения приводит к более существенному уменьшению начальной скорости полимеризации и возникновению значительного индукционного периода в сравнении с нитронами. При этом интегральная кривая полимеризации ММА представлена двумя участками, которые соответствуют процессу акцептирования радикалов роста спиновой ловушкой и стадии полимеризации с участием высокомолекулярных нитроксилов (рис. 12  $\delta$ ); 2) линейный рост ММ (рис. 12  $\epsilon$  и  $\epsilon$ ), однако, данная зависимость в случае полимеризации ММА в присутствии НД не так ярко выражена, как при полимеризации с нитронами и МНП; 3) смещение кривых ММР в область больших ММ с ростом конверсии; 4) значительно меньшие величины D =1.6-2.7 в сравнении с процессами, протекающими без нитрозосоединений (D =3.7-7.6).

Методом MALDI-TOF спектрометрии установлено, что низкомолекулярный ПС ( $M_n$ =3300 Da, D=1.48), синтезированный с участием  $2\times10^{-1}$  моль/л ДАК и  $2\times10^{-1}$  моль/л НД в растворе бензола 50:50, содержит в своем составе фрагмент НД. Проведение модификации в присутствии различных агентов (ДАК, CBr<sub>4</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH и O<sub>2</sub>) показало отсутствие изменения ММХ высокомолекулярного продукта. Данный факт свидетельствует об образовании концевого ВАА в отличие от ВАА на основе ФБН, который содержит нитроксильную группу внутри цепи.

В целом некоторое отклонение процессов полимеризации в присутствии алифатического и ароматического нитрозосоединений от идеальных условий контроля MMX, в частности, относительно высокие D и даже их увеличение, на наш взгляд, обусловлены рядом причин: вопервых, существенным вкладом вторичного каталитического ингибирования при полимеризации

метакриловых мономеров; во-вторых, нитрозосоединения в случае полимеризации метакриловых мономеров, образующих третичные радикалы роста, а также СТ и БА, образующих вторичные радикалы роста, в отличие от нитронов имеют константы скорости акцептирования одного нитрозосоединения в твердом состоянии порядка: в-третьих, являются акцептирующей способностью по отношению к короткоживущим макрорадикалам обладает только мономерная форма, наличие которой будет зависеть от скорости диссоциации димерных в-четвертых, определенных условиях; при полимеризации нитрозосоединений под действием УФ-облучения и температуры могут протекать другие процессы, приводящие к гибели самого нитрозосоединения или образующегося на его основе стабильного нитроксильного радикала.

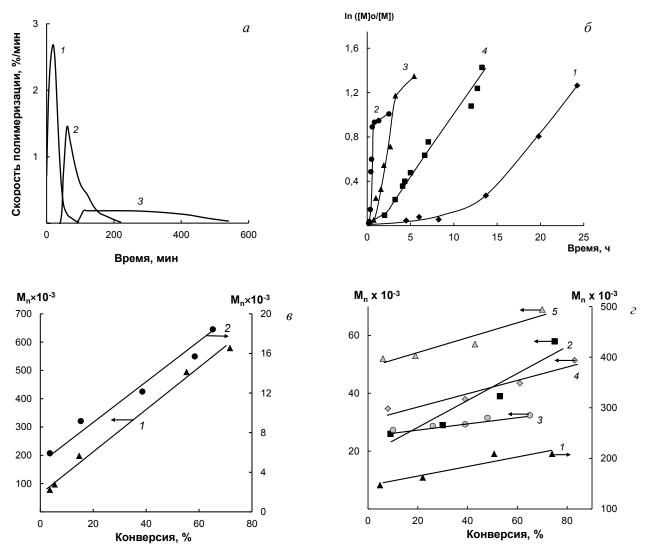
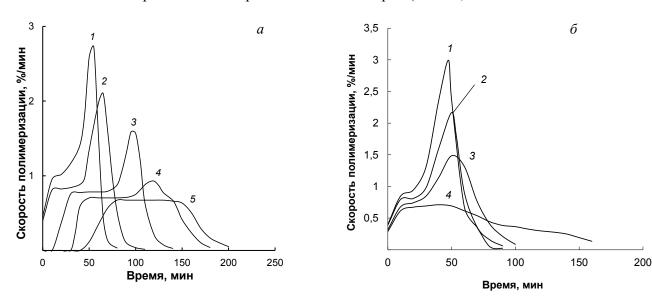


Рис. 12. (а) Дифференциальные кинетические кривые полимеризации БА в присутствии 0.1 мол.% ДАК и НД при 65°С. Концентрация НД, мол.%: I - 0, 2 - 0.025, 3 - 0.05. (б) Зависимость  $\ln([M]_{\circ}/[M])$  от времени при полимеризации различных мономеров. I - MMA, 0.1 мол.% ДАК, 0.02 мол.% МНП, 50°С; 2 - OMA, 1.0 мол.% ПБ, 0.6 мол.% МНП, 100°С; 3 - MMA, 0.1 мол.% ДАК, 0.025 мол.% НД, 70°С; 4 - CT, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД, 70°С. (в) Зависимость ММ полимеров от конверсии.  $I - \Pi MMA$ , 50°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.02 мол.% МНП;  $2 - \Pi OMA$ , 100°С, 1.0 мол.% ПБ, 0.6 мол.% МНП. (г) Зависимость ММ полимеров от конверсии.  $1 - \Pi MMA$ , 70°С, 0.1 мол.% ДАК, 0.025 мол.% НД;  $2 - \Pi C$ , 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД;  $3 - \Pi C$ -со-ПММА, 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД;  $5 - \Pi C$ -со-ПАН, 70°С, 0.8 мол.% ДАК, 0.25 мол.% НД.

# 3.5. Радикальная сополимеризация с участием стабильных нитроксильных радикалов, генерируемых *in situ*

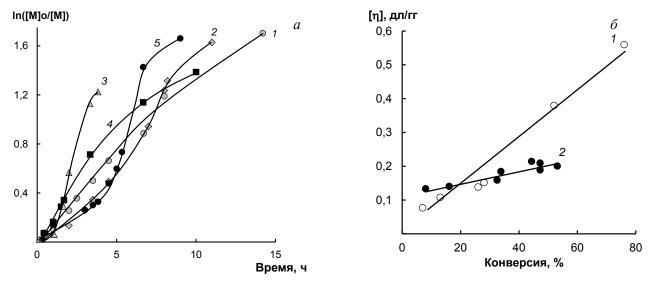
Более полно раскрыть уникальные возможности подхода *in situ* формирования высокомолекулярных нитроксильных радикалов позволяет проведение статистической сополимеризации в присутствии спиновых ловушек различного строения, а также осуществление блок-сополимеризации.

**Нитроны и нитрозосоединения в статистической сополимеризации виниловых мономеров.** Исследование влияния НД на закономерности сополимеризации СТ с акриловыми мономерами (ММА, БА и АН) проведено нами на примере азеотропных составов, в которых содержание мономерных звеньев в сополимере и исходных мономерных смесях совпадают. Процессы сополимеризации СТ-АН на примере азеотропного состава, а также ВП-СТ и ВП-ММА при мольных соотношениях мономеров 80:20 и 50:50 соответственно, также осуществляли в присутствии ФБН. Общая картина сополимеризации в присутствии спиновых ловушек описывается следующими фактами: вырождение гель-эффекта (рис. 13~a,~b и рис. 14~a), линейное возрастание характеристической вязкости и  $M_n$  с конверсией (рис. 12~e и 14~b), относительно низкие значения D образцов синтезированных сополимеров (табл. 9).



**Рис. 13.** Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации СТ-АН (*a*) и ВП-ММА (*б*). (*a*) Инициатор ДАК - 0.8 мол. %. T=70°C. Концентрация НД, мол.%: I-0; 2-0.05; 3-0.1; 4-0.2; 5-0.25. (*б*) Инициатор ДАК - 0.8 мол. %. T=60°C. Концентрация ФБН, мол.%: I-0; 2-0.01; 3-0.05; 4-0.10.

При сополимеризации СТ с акриловыми мономерами (ММА, БА и АН) в присутствии как НД, так и ФБН показано, что составы мономерных смесей являются строго азеотропными во всем интервале степеней превращения мономеров. Этот факт свидетельствует о высокой композиционной однородности сополимеров, полученных в присутствии спиновых ловушек (табл. 10, на примере ПС-co-ПАН). Кроме того, оцененные значения относительных активностей сомономерной пары СТ-ММА в присутствии НД. ( $r_1$ =0.53,  $r_2$ =0.46) практически идеально совпадают со значениями констант обычной радикальной сополимеризации СТ с ММА ( $r_1$ =0.52,  $r_2$ =0.46).



**Рис. 14.** (*a*) Зависимость  $\ln([M]_{/}[M])$  от времени при сополимеризации различных мономерных систем в присутствии спиновых ловушек. I – CT-MMA, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД, 70°С; 2 – CT-БА, 0.8 мол.% ДАК, 0.2 мол.% НД, 70°С; 3 – CT-AH, 0.8 мол.% ДАК, 0.25 мол.% НД, 70°С; 4 – ВП-ММА, 0.8 мол.% ДАК, 1.0 мол.% ФБН, 60°С; 5 – ВП-СТ, 0.8 мол.% ДАК, 0.05 мол.% ФБН, 80°С. (*б*) Зависимость характеристической вязкости сополимеров ПВП-co-ПС, синтезированных при 80°С, ДАК – 0.8 мол.%, от конверсии. Концентрация ФБН, мол%: I – 0.05; I – 0.1.

**Таблица 9.** Основные характеристики процессов сополимеризации и сополимеров, полученных в присутствии НД и ФБН.

Jucy 1C1B	сутствий гід и ФВГі.										
<b>№</b> пп	Сополимер	Соединение (Соед.)	T/ °C	Инициатор	Инициатор /Соед.	Конверсия/	Đ				
1	ПС-со-ПММА	-	70	ДАК <sup>а</sup>	-	78	2.0				
2 3	ПС-со-ПММА	НД	70	ДАК <sup>а</sup>	1: 0.25	10 65	1.4 1.7				
4	ПС-со-ПБА	-	70	ДАКа	_	81	2.6				
5	ПС-со-ПБА	НД	70	ДАКа	1: 0.25	8 83	1.5 1.8				
7	ПС-со-ПАН	НД	70	ДАКа	-	85	3.9				
8	ПС-со-ПАН	НД	70	ДАКа	1: 0.31	6 70	1.6 1.8				
10	$\Pi B \Pi^{g}$ - $co$ - $\Pi M M A$	-	60	ДАКа	-	80	4.3				
11 12	ПВП-со-ПММА	ФБН	60	ДАКа	1: 1	7 75	1.7 2.0				
13	ПВП-со-ПС	-	80	$ДAK^a$	-	91	2.9				
14 15	ПВП-со-ПС	ФБН	80	ДАКа	1: 0.25	8 47	1.6 1.7				
16	ПС-со-ПАН	ФБН	70	$ДAK^{\sigma}$	-	92	>3.5				
17 18	ПС-со-ПАН	ФБН	70	ДАК <sup>б</sup>	1:1	65 92	1.7 1.8				
	0.0 0/ = 1.74	6	^ <b>-</b>	01 = 1 = 0 = = = =							

 $<sup>^{</sup>a}$  в присутствии 0.8 мол.% ДАК,  $^{\delta}$  в присутствии 0.5 мол.% ДАК,  $^{e}$  ПВП — поли-*N*-винилпирролидон.

В случае сополимеризации ВП с ММА или СТ анализ составов сополимеров, проведенный методом ИК-спектроскопии, показал, что независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, сополимер всегда обогащен более активным мономером: либо ММА, либо СТ (табл. 10). Такая зависимость наблюдается как для образцов, полученных в присутствии ФБН, так и без него. Рассчитанные относительные активности данных мономеров в присутствии ФБН достаточно хорошо коррелируют друг с другом, а также с известными литературными данными. Оценка

состава сополимеров на различных степенях превращения выявила, что при соотношении мономеров ВП:ММА в исходной смеси 50:50 мол. % и ВП:СТ- 80:20 мол. % состав сополимеров изменяется с увеличением конверсии. Сополимеры, образующиеся на начальных степенях превращения, обогащены звеньями активного сомономера (ММА либо СТ) по сравнению с исходной смесью мономеров. Однако с ростом степени превращения средний состав образующихся полимеров изменяется и наблюдается увеличение содержания звеньев ВП как в случае сополимеров, полученных как в присутствии ФБН, так и без него (табл. 10).

Таблица 10. Зависимость состава сополимеров, полученных в присутствии ФБН, от конверсии.

Сополимер	Условия синтеза сополимеров	ФБН/ мол. %	Конверсия/	Содержание <b>M</b> <sub>1</sub> в полимере, мол. %	Содержание <b>M</b> <sub>2</sub> в полимере, мол. %
	70°C,	0	23	58±6	42±4
ПС-со-ПАН	0.5 мол.% ДАК,		87	60±6	40±4
11C-CO-11A11	$CT(M_1): AH(M_2),$	0.3	15	59±6	41±4
	мол.%: 60:40	0.5	82	59±6	41±4
	90°C	0	9	30±3	70±7
	80°С, 0.8 мол.% ДАК, -	U	90	83±8	17±2
ПВП-со-ПС	$0.8 \text{ мол. 76 ДАК,}$ $B\Pi (\mathbf{M_1}) : CT (\mathbf{M_2}),$		8	23±2	77±8
	мол.% :80:20	0.1	33	46±5	54±5
	MOJ1. /0 .80.20		47	63±6	37±4
	60°C,	0	4	15±2	85±9
ПВП-со-	0.8 мол.% ДАК,	U	96	44±4	56±6
ПММА	$B\Pi (\mathbf{M_1})$ : MMA ( $\mathbf{M_2}$ ),	1	15	17±2	83±8
	мол.: 50:50	1	64	23±2	77±8

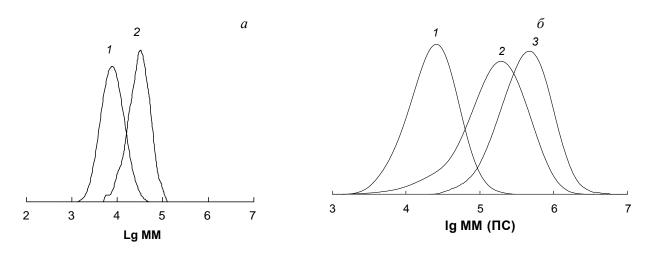
На основании полученных результатов можно утверждать, что выбранные пары мономеров ВП-ММА и особенно ВП-СТ являются примерами систем, предрасположенных к затухающей сополимеризации в присутствии нитроксилов. При этом по ходу процесса неизбежно накапливаются менее склонные к диссоциации аддукты (ВАА – полимерный радикал), имеющие на конце полимерного макрорадикала звено ВП. Это приводит к повышению содержания ВП в сополимере в течение процесса, и позволяет синтезировать градиентные сополимеры, у которых состав меняется от одного конца макромолекулы к другому.

Синтез блок-сополимеров в присутствии спиновых ловушек. Важным достоинством КРП является возможность синтеза полимерных материалов определенного состава и строения, в том числе получение блок-сополимеров. В связи с расширением круга мономеров, способных к КРП в присутствии источников нитроксильных радикалов, потенциал данного направления в области синтеза блок-сополимеров возрастает. Для осуществления блок-сополимеризации на основе ФБН и БМФО-содержащих ВАА (ПС, ПВП и ПАН) в качестве сомономеров были использованы СТ, ММА, БМА, ОМА, ВХ, ВП, ВА и АН. Блок-сополимеры синтезировали при температурах 70 – 110°С, затем их из смеси полимеров выделяли лиофильной экстракцией. После выделения охарактеризовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и ГПХ. Установлено, что в большинстве исследованных случаев кривые ММР продуктов блок-сополимеризации являются унимодальными и последовательно смещаются в область более высоких ММ по сравнению с исходным МИ. В целом было синтезировано более десятка различных видов блок-сополимеров. Однако в отличие от гомополимеризации процесс блок-сополимеризации протекает несколько

сложнее. При этом D блок-сополимеров выше полидисперсности исходного МИ. Так, на примере ПВП-ВАА и ПС-ВАА был осуществлен синтез амфифильных блок-сополимеров ПВП- $\delta$ -ПС и ПС- $\delta$ -ПВП с достаточно низкой полидисперсностью (табл. 11). Установлено, что кривые ММР продуктов блок-сополимеризации являются унимодальными и смещены в область более высоких ММ (рис. 15 a). Идентичные закономерности наблюдаются и в случае других систем (рис. 15  $\delta$ ).

**Таблица 11.** Результаты исследования блок-сополимеризации в системах ПВП+ CT ( $80^{\circ}$ C) и ПС + ВП ( $70^{\circ}$ C).

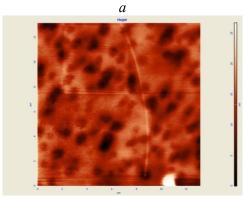
				Содержан	ие в продукте	Характер	истики
МИ	<i>t</i> / ч	Конверсия/%_		полимери	зации/ масс.%	блок-сополимера	
			ПС	ПВП	Блок-сополи-мера	$M_n \times 10^{-3}$	Ð
ПВП	25	22	26	45	29	221	2.1
ПС	68	15	32	следы	68	48	1.4

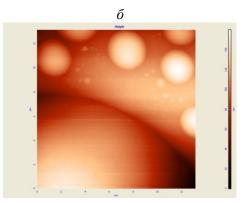


**Рис. 15.** Кривые ММР исходного ПС (1) и блок-сополимеров (2, 3), полученных в присутствии ФБН-содержащих ВАА. (a) 70°C, ПС- $\delta$ -ПВП- $\delta$ -ПС. Конверсия ВП (%): 1-0; 2-15. (b) 90°C, блок-сополимер 2 получен на основе 1, блок-сополимер 3 получен на основе 2. 1- ПС (10 %), 2- ПС- $\delta$ -ПММА- $\delta$ -ПС (11 %), 3- ПС- $\delta$ -ПММА- $\delta$ -БА- $\delta$ -ПС (8 %).

Методом АСМ была исследована топография поверхности пленок ряда синтезированных блок-сополимеров и смесей гомополимеров идентичного состава. На примере блок-сополимера  $\Pi C$ - $\delta$ - $\Pi B \Pi$ - $\delta$ - $\Pi C$ , содержащего 57 : 43 масс.%  $\Pi C$  и  $\Pi B \Pi$ , а также смеси  $\Pi C$ - $\Pi B \Pi$  аналогичного состава видно (рис. 16), что топографии пленок блок-сополимеров (a) и смесей ( $\delta$ ) различны. Для смесевых пленок наблюдается полное микрофазовое разделение, при этом образуются сферические дискретные частицы (домены) размером около 2-3 мкм. На изображении для блок-сополимера  $\Pi C$ - $\delta$ - $\Pi B \Pi$ - $\delta$ - $\Pi C$  (a) видно, что межфазовые границы имеют диффузный характер, вплоть до взаимного проникновения фаз. Обнаруженное различие между топографиями пленок смесей гомополимеров и выделенных блок-сополимеров также подтверждает образование блок-сополимеров.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что синтезированные при введении спиновых ловушек ВАА остаются активными и способны к инициированию полимеризации различных мономеров с образованием блок-сополимеров.





**Рис. 16.** Топография поверхности пленок ПС- $\delta$ -ПВП- $\delta$ -ПС (a) и смеси гомополимеров ПС-ПВП аналогичного состава ( $\delta$ ). Размер сканируемой области  $12 \times 12$  мкм. <sup>2</sup>

# 3.6. Синтез присадок к дизельным топливам и минеральным маслам на основе высших алкилметакрилатов в присутствии азотсодержащих соединений, генерирующих стабильные нитроксильные радикалы *in situ*

Исследованы депрессорные и вязкостные свойства ПОМА, ПЦМА и полимеров эфиров метакриловой кислоты фракции  $C_{10}$ - $C_{14}$ , синтезированных с участием различных источников стабильных нитроксильных радикалов (ФБН, МНП, 1-*mpem*-бутил-3-фенил-1-окситриазена – **БФТ** и 1,3-дифенил-1-окситриазена – **ДФТ**, схема 7). Оценивались  $T_3$  летнего дизельного топлива (**ДТ**) и базового масла (ГОСТ 20287-91), а также вязкостные-температурные свойства базового компонента нефтяного масла, в соответствии с ГОСТами 33-2016 и 25371-97.

Как видно из табл. 12, введение ПОМА и ПЦМА, полученных в присутствии ФБН и МНП, приводит к некоторому улучшению депрессорных свойства ДТ, максимальная температура депрессии ДТ в присутствии ПЦМА составляет 5 – 7°С. Эффективного влияния данных присадок на низкотемпературные свойства масла не было отмечено.

**Таблица 12.** Характеристики полимеров, используемых в качестве депрессорных присадок, и низкотемпературные свойства  $\Pi$ Т.

<b>№</b> п.п.	Поли- мер	Соединение/мол.%	Инициатор/ мол. %	T/°C	<i>t</i> / ч	Конвер- сия/ %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Концентрация присадки/ масс.%	T <sub>3</sub> / °C
					ДТ					-12
1	ПОМА	ФБН (2)	ПБ (1)	100	2	81	35	2.1	2	-14
2	ПОМА	$MH\Pi (0.6)$	ПБ (1)	100	3	82	20	2.3	2	-13
3	ПЦМА	ФБН (2)	ПБ (1)	100	3	78	-	-	1	-19
4	ПЦМА	$MH\Pi (0.6)$	ПБ (1)	100	3	78	-	-	1	-17

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Расчет ММ велся по ПММА стандартам.

Синтез сополимеров на основе высших эфиров метакриловой кислоты, используемых в качестве вязкостных присадок в промышленных масштабах, проводился в широком температурном интервале при участии различных регуляторов ММХ табл. 13. Установлена четкая зависимость загущающей способности присадки от ее ММХ и концентрации в базовом масле. В данном случае наибольшими вязкостью и ИВ обладают полимерные присадки с высокими значениями ММ и ММР. Однако в настоящее время к полимерным присадкам последнего поколения предъявляют достаточно жесткие требования по механической деструкции, обеспечивающих срок службы загущенных масел. Влияние ММХ на степень механической деструкции (**D**) образцов загущенных масел проводилось под действием ультразвука (**У3**) на

установке ИЛ100-6/1. Основные результаты эксперимента представлены в табл. 13. Показано, что при воздействии УЗ в течение 120 мин значительно падают кинематическая вязкость и ИВ масла. Следует отметить, что в противоположность влиянию на вязкостные свойства масла, из всех исследуемых образцов наибольшей стабильностью к механической деструкции обладают низкомолекулярные и узкодисперсные полимеры. Таким образом, разрабатываемая концепция КРП позволяет получать полимеры на базе высших эфиров метакриловой кислоты с заданными ММ и оптимизировать подбор присадок к нефтепродуктам по ряду параметров.

**Таблица 13.** Характеристики полимеров высших эфиров метакриловой кислоты фракции  $C_{10}$ - $C_{14}$  и вязкостно-температурные характеристики загущенных масел.

		11	IC	<u> </u>		I/				Время воздействия УЗ – 120 мин			
№ прис.	Соед./ моль×л <sup>-1</sup>	oron/	Конвер- сия/ %	$M_n$ $\times$ $10^{-3}$	Đ	Конц. прис./ масс.%	$v^{40}/$ $mm^2 \times c^{-1}$	ν <sup>100</sup> / мм <sup>2</sup> ×c <sup>-1</sup>	ИВ <sup>δ</sup>	$v^{40}/MM^2 \times c^{-1}$	100 /		D (v <sup>100</sup> )/ %
Базовое масло							28.25	5.10	93	-	-	-	-
1	-	ПБ (0.01)	96	98	3.8	2	56.12	10.77	186	35.28	6.26	128	42
2	БФТ (0.0045)	ПБ (0.01)	95	75	3.3	2	47.78	8.94	170	34.95	6.16	124	31
3	MHΠ (0.0015)	ПБ (0.01)	93	70	3.0	2	40.20	7.38	167	35.52	6.18	122	28
4	MHΠ (0.003)	ПБ (0.01)	98	53	2.6	2	46.28	8.64	151	34.95	6.17	126	16
5 <sup>e</sup>	ФБН (0.02)	ПБ (0.01)	93	47	3.0	2	40.16	7.29	147	35.32	6.28	128	14
6	ДФТ (0.005)	ДПК (0.01)	82	38	2.7	2	36.45	6.62	138	33.80	6.00	123	9
7	БФТ	ДПК	66	38	2.4	2	35.55	6.38	132	34.22	6.03	123	5
	(0.006)	(0.01)				4	43.54	8.09	154	40.69	7.12	145	11
						6	58.13	10.72	210	52.56	8.73	177	19
$8^e$	ФБН	ПБ	66	15	2.3	2	31.25	5.57	117	32.36	5.68	116	-
	(0.09)	(0.04)				4	38.14	6.79	141	36.69	6.48	131	5
						6	46.29	8.23	167	44.65	7.89	148	4
$9^{s}$	БФТ	ДПК	55	4	1.6	2	29.40	5.18	106	29.39	5.20	106	-
	(0.06)	(0.1)				4	30.66	5.60	113	30.42	5.55	113	-
						6	32.70	5.85	116	32.54	5.68	116	-

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Процесс проводили при  $80^{\circ}$ С в течение 9 ч в растворе: высшие алкилметакрилаты фракции  $C_{10}$ - $C_{14}$  содержат толуол 28 об. %. Расчет ММ велся по ПММА стандартам, <sup>б</sup> **ИВ** — индекс вязкости, <sup>6</sup> Полимеризацию проводили при  $100^{\circ}$ С.

### 4. КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ, В ТОМ ЧИСЛЕ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Внедрение металлокомплексного катализа в полимерную химию открыло широкие перспективы к осуществлению новых, ранее недоступных процессов, включая получение стереорегулярных полиолефинов при низком давлении на металлоценовых и постметаллоценовых катализаторах, проведение метатезисной полимеризации и КРП по механизму с переносом атома. Важным требованием к каталитическим системам на основе переходных металлов является коммерческая доступность используемых реагентов (металлов и лигандов,

активаторов и других составляющих каталитических систем). При этом активность металлокомплексных систем в каталитических процессах может быть оптимизирована как путем направленного выбора металла в комплексе, так и изменением его лигандного окружения. В этой связи особый интерес вызывают так называемые редокс-активные лиганды, наличие которых позволяет расширить диапазон окислительно-восстановительных свойств комплексов, что во многом является ключевыми для большинства важных каталитических процессов. В связи с этим представилось целесообразным проведение исследований по изучению реакционной способности комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами по отношению к радикалам роста в среде мономеров.

# 4.1. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии комплексов кобальта и марганца с редокс-активными лигандами: реализация различных механизмов

Пространственно-затрудненные о-иминобензосемихиноновые комплексы кобальта и марганца в полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования традиционным инициатором. Процесс полимеризации виниловых мономеров, инициируемый ДАК, исследовали на комплексах переходных металлов с иминобензосемихиноновыми лигандами (схема 8): Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>).

Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> Схема 8. Структуры комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами, используемых в работе.

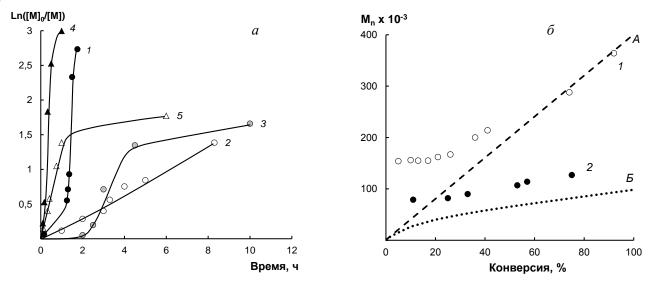
**Полимеризация ММА с участием комплексов кобальта и марганца.** В результате проведенных исследований нами установлено, что Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> и Mn(ISQ-Pri)(AP-Pri) могут оказывать влияние на скорость полимеризации ММА, а также ММХ синтезированных в их присутствии полимеров (табл. 14).

**Таблица 14.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии комплексов и 0.1 мол% ДАК при 70°C

No	Комплекс	t/	Конверсия	$M_n \times$	D
П.П.	(мол.%)	Ч	(%)	$10^{-3}$	Đ
1	-	1.3	74	289	6.0
2	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub> (0.025)	1.0	11	79	1.9
3		5.0	57	114	2.0
4		8.3	75	127	2.1
5	Mn(ISQ-Pr <sup>i</sup> ) (AP-Pr <sup>i</sup> ) (0.025)	2.5	18	56	1.5
6		3.0	51	123	1.5
7		4.5	74	157	2.7
8		12.0	77	168	3.5

На рис. 17 *а* приведены кинетические кривые полимеризации ММА. Видно, что введение в систему Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> приводит к понижению начальной скорости и вырождению гель-эффекта, что сопровождается увеличением общего времени полимеризации. С ростом температуры общая скорость повышается. Линейная зависимость ln([M]<sub>o</sub>/[M]) от времени при 70°C в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> свидетельствует о том, что скорость реакции имеет первый порядок по мономеру.

При этом концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса в отличие от полимеризации ММА только в присутствии ДАК (рис. 17 a). При 90°C линейная зависимость  $\ln([M]_o/[M])$  от времени соблюдается только до 70 % конверсии (пока в системе есть радикальный инициатор ДАК); на более глубоких конверсиях происходит замедление полимеризации. В отличие от комплекса кобальта использование комплекса марганца приводит к возникновению периода индукции (рис. 17 a). По истечении времени индукционного периода скорость полимеризации практически идентична скорости превращения мономера в присутствии ДАК.

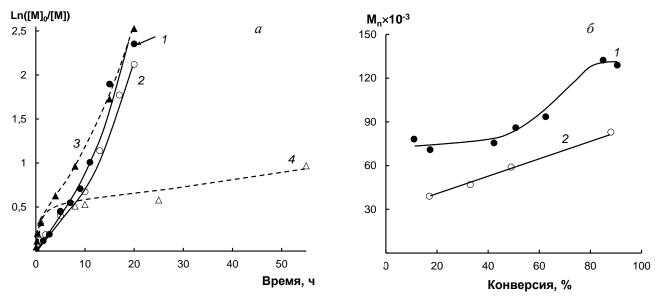


**Рис. 17.** (*a*) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации ММА при 70°С (кривые 1, 2, 3) и 90°С (кривые 4 и 5) в присутствии 0.1 мол.% ДАК и 0.025 мол. % комплексов. Системы: 1, 4 – в отсутствие комплексов, 2, 5 – Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 3 – Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>). (*6*) Зависимости  $M_n$  ПММА от конверсии, синтезированного в присутствии 0.1% моль ДАК при 70°С: 1 – без добавок; 2 – 0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>; Пунктирные линии –  $M_{n,th}$ . A – рассчитанные по уравнению, учитывающему механизм обратимого ингибирования, B - определенная по уравнению, учитывающему реализации вырожденной передачи цепи.

Наличие комплексов кобальта и марганца отражается и на ММХ полимеров. В присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при полимеризации ММА при 70°C ММ ПММА растет линейно с увеличением степени превращения мономера (рис. 17 б). Коэффициенты полидисперсности образцов ПММА, полученных в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, значительно ниже, чем для полимеров, синтезированных без участия комплекса кобальта, и независимо от степени превращения мономера равны ~ 2 (табл. 14). Увеличение *D* с конверсией наиболее четко прослеживается в случае Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>), но при этом индекс полидисперсности ПММА на глубоких степенях превращения значительно меньшее, чем в случае полимеров, полученных в присутствии ДАК без участия комплексов (табл. 14). Полученные результаты по полимеризации ММА в присутствии комплексов кобальта и марганца, содержащих в своем составе иминобензосемихиноновые лиганды, свидетельствуют о том, что Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) играет роль более сильного ингибитора полимеризации, чем комплекс кобальта.

Синтез полистирола и других виниловых мономеров в присутствии комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами. На рис. 18 a приведены зависимости  $\ln([M]_o/[M])$  от времени для полимеризации стирола в присутствии комплекса кобальта при разных температурах. Установлено, что введение металлокомплекса приводит к незначительному

понижению скорости процесса при 70°С (кривые 1, 2). Влияние Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при 90°С (кривые 3, 4) на кинетику полимеризации СТ более выражено. Так, при 90°С на начальной стадии полимеризации вследствие распада ДАК влияние комплекса кобальта несущественно, скорость полимеризации соизмерима со скоростью полимеризации стирола в присутствии ДАК. В дальнейшем, когда весь ДАК израсходован, полимеризация протекает за счет образовавшегося в системе пятикоординационного комплекса кобальта (схема 9, комплекс 1) с гораздо более низкой скоростью, что приводит к увеличению общего времени полимеризации. ММ ПС при 70°С растет линейно с ростом конверсии в отличие от S-образной зависимости, характерной для полимеризации с участием ДАК (рис. 18 б) но на предельных степенях превращения мономера значительно повышается В от 2.07 до 3.59, что, вероятно, связано с одновременной реализацией различных механизмов.



**Рис. 18.** (а) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ, инициатор ДАК (0.1 мол.%) при 70°С (кривые 1 и 2) и 90°С (кривые 3 и 4). Концентрация Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (мол. %): 1 и 3-0; 2 и 4-0.025. (б) Зависимость ММ ПС, полученного в присутствии ДАК (0.1 мол. %), от конверсии. T=70°С. Концентрация Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (мол. %): 1-0; 2-0.025.

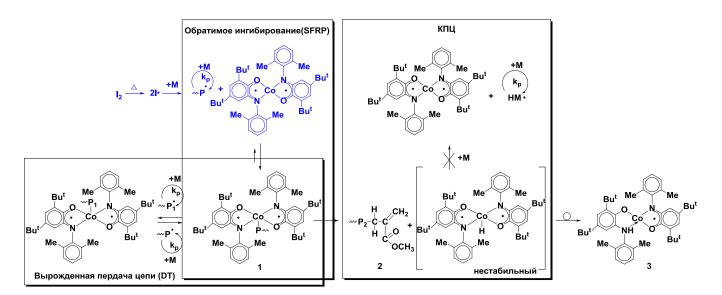


Схема 9. Реализация возможных механизмов полимеризации с участием Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>.

В табл. 15 приведены молекулярно-массовые характеристики ПВА, синтезированного в присутствии 0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>. Как видно из представленных данных, в отличие от полимеризации ММА и СТ с участием комплекса кобальта, синтез ПВА в его присутствии отличается высоким ингибирующим эффектом. Отличительные особенности полимеризации ВА в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, вероятно, связаны с образованием устойчивого комплекса кобальта, содержащего в своей координационной сфере поливинилацетатный радикал.

Исследование влияния комплексов кобальта и марганца с редокс-активными лигандами на процесс полимеризации АН, инициируемой классическим радикальным инициатором – ДАК в ДМСО, показало, что в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> процесс полимеризации протекает до глубокой конверсии (~90%), при этом введение комплекса кобальта приводит к некоторому снижению общей скорости и конверсии (табл. 15).

**Таблица 15.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии 0.1 мол% ДАК и комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами.  $^a$ 

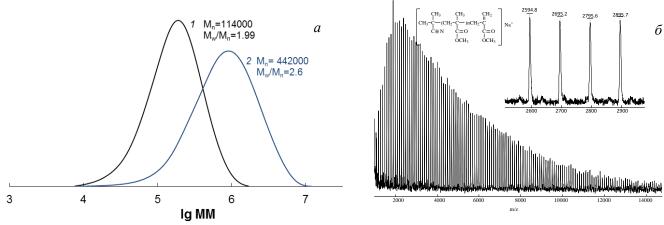
Мономер	Комплекс/ (мол.%)	T/°C	<i>t</i> / ч	Конверсия %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ
AH	_	70	10	98	64	3.04
AH	Co(ISQ-Me) <sub>2</sub>	70	0.5	9	47	2.15
	$(1.25 \times 10^{-3} \text{ моль/л})$		1	18	48	2.16
			2	34	53	1.90
			4	64	55	1.90
			10	89	55	1.95
AH	Mn(ISQ-Pr <sup>i</sup> ) (AP-Pr <sup>i</sup> )	70	6	2	_	
	$(1.25 \times 10^{-3} \text{ моль/л})$		8	9	_	_
			10	70	24	2.89
			15	77	43	3.40
BA	_	90	0.4	83	70	5.34
	$Co(ISQ-Me)_2(0.025)$		1	76	49	3.69
	$Co(ISQ-Me)_2(0.05-0.1)$		100	полимер н	е обра	зуется

 $^a$  ПАН, синтезирован в присутствии  $5\times10^{-3}$ моль/л ДАК и  $1.25\times10^{-3}$ моль/л комплексов переходных металлов. V(АН):V(ДМСО)=1:2.

Отметим, что ММ в данных условиях изменяется незначительно с увеличением степени превращения AH, полидисперсность имеет некоторую тенденцию к уменьшению с увеличением степени превращения мономера и находится в пределах 1.90-1.95. В отличие от комплекса кобальта, соединение марганца, содержащее своем составе редоксактивные лиганды, влияет на полимеризацию АН как ингибитор.

Из данных, приведенных в табл. 15, следует, что в начальный промежуток времени (порядка до 8 ч) образования полимера не происходит. По истечении периода индукции начинается интенсивный процесс полимеризации со скоростью сопоставимой скорости полимеризации на ДАК, при этом образуются полимеры с высокими значениями  $\mathcal{D}$ .

Синтез блок-сополимеров в присутствии макроинициаторов, полученных с участием комплекса кобальта. В присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$  осуществлен синтез  $\Pi MMA-6-\Pi C$  на основе МИ  $\Pi MMA$ , полученного при 70 и 90°C. Важно отметить, что кривые MMP блок-сополимеров смещаются в область больших MM по сравнению с первоначальным MU. Кроме того, указанные кривые MMP, детектированные с помощью  $V\Phi$ - и рефрактометрического детекторов, совпадают по форме, что подтверждает однородность распределения стирола в молекулах разной MM. Однако коэффициенты полидисперсности  $\Pi MMA-6-\Pi C$  значительно выше D первоначального MU, что обусловлено одновременной реализацией нескольких параллельных механизмов в процессе синтеза блок-сополимеров (рис. 19~a).



**Рис. 19.** (*a*) Кривые ММР ПММА- $\delta$ -ПС (кривая 2), полученного в среде толуола с участием МИ 2 (кривая *I*), синтезированного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.025 мол. %) и ДАК (0.1 мол. %) при 70°С. (*б*) Спектры MALDI-TOF ПММА ( $M_n$ =20000 D=1.89), синтезированного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.2 мол.%) и ДАК (0.2 мол.%) в бензоле (соотношение растворителя к мономеру 50:50) при T=70°С.

Особенности механизма полимеризации метилметакрилата в присутствии бис-[4,6-ди-*трет*-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно] кобальта (II). При исследовании полимеризации ММА в присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$  и ДАК методом ЭПР установлено, что интенсивность первоначального сигнала  $Co(ISQ-Me)_2$  в спектре резко уменьшается после прогрева системы в течение часа при температуре  $70^{\circ}$ С. Данный факт свидетельствует об акцептировании четырехкоординационным комплексом кобальта радикалов роста с образованием диамагнитного пятикоординационного комплекса 1 (схема 9). На второй стадии возможно протекание: 1) обратимого элиминирования радикалов роста цепи и дальнейшее их участие в полимеризации (направление обратимого ингибирования); 2) вырожденной передачи цепи; 3)  $\beta$ -гидридного переноса с образованием гидридного комплекса кобальта и макромолекулы с  $\omega$ -концевой двойной связью (полимер 2 на схеме 9). Кроме того, в присутствии данных комплексов нельзя исключить взаимодействие радикалов роста по лиганду или распад комплекса в определенных условиях с элиминированием лиганда.

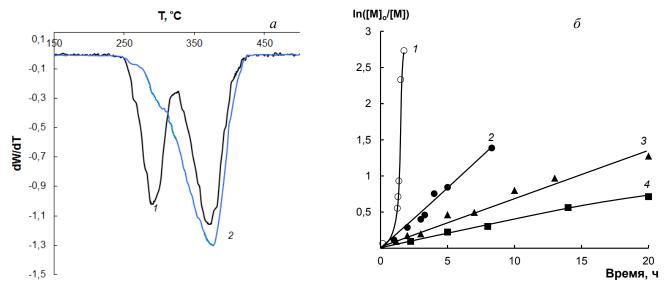
Поскольку при полимеризации метакриловых мономеров в присутствии комплексов кобальта в основном реализуется механизм каталитической передачи цепи (КПЦ), нами оценен вклад данного механизма. Эффективная константа передачи цепи ( $C_{tr}$ ) на Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> определена двумя методами: Майо и методом линеризации распределения макромолекул по длине цепи, которая составила значение 0.5 - 0.6. Полученное значение  $C_{tr}$  на Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при полимеризации ММА существенно отличается от значений констант передачи цепи на порфириновые и оксимовые комплексы кобальта ( $C_{tr}$ =3.6 – 38×10<sup>3</sup>), но сопоставимо со значением передачи цепи на меркаптаны ( $C_{tr}$ =0.7). Анализ закономерностей полимеризации MMA в присутствии  $C_{12}H_{25}SH$  и Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> показал, что комплекс кобальта более значимо влияет на процесс полимеризации **MMA** сравнении додецилмеркаптаном. Действительно введение  $C_{12}H_{25}SH$ полимеризационную систему в количествах, соизмеримых с концентрацией Co(ISQ-Me), в отличие от последнего не оказывает влияния ни на скорость полимеризации ММА, ни на молекулярно-массовые характеристики ПММА.

Наиболее четким критерием отсутствия КПЦ с участием  $Co(ISQ-Me)_2$  будет отсутствие  $\beta$ -Н

переноса атома водорода между образующимся в результате распада ДАК цианизопропильным радикалом, либо радикалом роста (схема 9, направление КПЦ и образование аминофенолята 3). Методами <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF проанализированы полимеры с различной ММ, синтезированные с участием комплекса кобальта. В случае ПММА с ММ 90 000 Da, полученного в вышеописанных условиях полимеризации, не выявлено сигналов протонов концевой винилиденовой группы (схема 9, полимер 2). Однако при анализе полимера с низкой ММ (20 000 Da), синтез которого проводился в присутствии более высоких концентраций Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (0.2 мол.%) и ДАК (0.2 мол.%) в бензоле, методом <sup>1</sup>Н ЯМР были обнаружены концевые двойные связи. Отметим, что концевые двойные связи наблюдаются и для низкомолекулярного полимера, синтезированного только в присутствии ДАК.

Спектр MALDI-TOF низкомолекулярного полимера состоит из серии единичных пиков, соответствующих полимеру со структурой, отраженной рис. 19 б. Это аддукт Na<sup>+</sup> с полимерным радикалом, состоящим из определенного количества звеньев мономера (n) и цианизопропильного радикала [n(100.12)+68+23]. Следует отметить, что в случае реализации механизма КПЦ для ММА, инициирование цепей происходит не за счет первичных радикалов инициатора, а в основном за счет передачи атома водорода от гидрида кобальта, образующегося на первой стадии при взаимодействии с инициатором, на молекулу мономера. При этом цепи полимера содержат в своем составе не фрагмент первоначального инициатора, а атом водорода. В нашем случае из анализа MALDI-ТОF-спектра ПММА следует, что все цепи полимера содержат цианизопропильный радикал. Этот факт свидетельствует о том, что осуществление  $\beta$ -гидридного переноса от радикала инициатора к комплексу кобальта не является превалирующим. Продукты сочетания растущих радикалов с Co(ISQ-Me)2, являющиеся важными маркерами и однозначно свидетельствующие о реализации OMRP механизма, не обнаружены. Отметим, что в настоящее время нет достоверных сведений о возможности анализа аддуктов взаимодействия радикала роста с комплексами кобальта методом MALDI-TOF вследствие достаточно низкой энергии связи С-Со и их вероятного распада в условиях анализа.

Кроме того, нами проведен ТГ анализ данного низкомолекулярного образца ПММА и осуществлено сравнение с деструкцией ПММА, полученного традиционным методом радикальной полимеризации на ДАК (рис. 20~a). Установлено, что ПММА, синтезированный в присутствии ДАК, имеет две области разложения: от 250-320~c. Первая область распада, соответствующая  $\sim 40~\%$  потери массы полимера, характеризуется разрушением полимеров за счет наличия концевых двойных связей. ТГ – кривые образца, полученного в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, свидетельствуют о том, что также наблюдается двустадийное разложение полимера, однако отмечается лишь 10%-ный распад полимера за счет наличия концевых двойных связей в молекуле. Это указывает на то, что при синтезе полимеров в присутствии комплекса кобальта с редоксактивными лигандами двойных концевых связей образуется меньше, чем при обрыве путем диспропорционирования в случае синтеза на традиционном радикальном инициаторе. Данные ТГА подтверждают предыдущие результаты, свидетельствующие о минимальном вкладе  $\beta$  гидридного переноса с участием комплекса кобальта с редокс-активными лигандами, т.е. реализации КПЦ механизма.



**Рис. 20.** (*a*) Дифференциальные кривые ТГА образцов ПММА, синтезированного при  $70^{\circ}$ C,  $2 \times 10^{-2}$  моль/л ДАК в среде бензола 50:50 об. %. I – в отсутствие комплекса кобальта  $M_n = 50300$  Da, D = 1.82, 2 – в присутствии  $0.2 \times 10^{-3}$  моль/л  $Co(ISQ-Me)_2$   $M_n = 44100$  Da, D = 1.84. (*б*) Полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации ПММА при  $70^{\circ}$ C в массе мономера. В отсутствие  $Co(ISQ-Me)_2$  (I) и в присутствии 0.025 мол.%  $Co(ISQ-Me)_2$  (I) и концентрация ДАК, мол.%: I, I0 – I1, I2 – I3 – I4 – I4 – I5 – I5 – I6 – I7 – I8 – I8 – I9 – I

Более детальный анализ ММ и сравнение полученных экспериментальных значений с теоретически рассчитанными данными по уравнениям, учитывающим возможность протекания механизма обратимого ингибирования и вырожденной передачи цепи, позволяет исключить менее вероятное направление обратимого ингибирования (рис. 17 б). Однако и во втором случае  $M_n$ значений. гибель выше теоретических Это указывает на радикалов роста диспропорционирования или рекомбинации, или обусловлено возможностью одновременной реализации нескольких механизмов полимеризации ММА в присутствии комплекса кобальта. Проведен анализ соотношений процессов обратимого взаимодействия (уравнение 1) и вырожденной передачи цепи (уравнение 2) при полимеризации MMA в присутствии Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> при различных концентрациях инициатора:

$$k_p^{app} = k_p \frac{k_a [P - Co^{II}]}{k_d [Co^{II}]}$$
 (1)  $k_p^{app} = k_p \left(\frac{fk_i [I]}{2k_t}\right)^{0.5}$ 

где  $k_p^{\ app}$  — эффективная константа скорости полимеризации,  $k_p$  — константа скорости роста,  $k_a$  — константа активации,  $k_d$  — константа дезактивации, f — эффективность инициирования,  $k_i$  — константа скорости инициирования.

Как видно из представленных полулогарифмических кинетических зависимостей полимеризации ММА (рис.  $20\, \delta$ ), с ростом концентрации инициатора значительно повышается скорость и уменьшается время достижения предельных конверсий. По тангенсу угла наклона были рассчитаны значения  $k_p^{app}$  и найдены их отношения при различных концентрациях ДАК, которые в среднем относятся друг к другу как 2-2.2. Рассчитанные значения близки к теоретическому отношению  $k_p^{app}$  полимеризации при допущении, что процесс протекает по механизму вырожденной передачи цепи (**DT**), и определяемому как квадратный корень из соотношения концентраций инициатора:  $\sqrt{1 \times 10^{-2}/5 \times 10^{-3}} = 1.41$ . Полученные значения согласуются с DT

механизмом и расходятся с механизмом обратимого ингибирования, в случае которого эффективные константы скорости полимеризации не должны зависеть от концентрации инициатора и их соотношение должно равняться единице (уравнения I и 2).

В целом полученные данные свидетельствуют о том, что именно наличие оиминобензосемихинолятных лигандов в металлокомплексе, способных к одноэлектронным редокс-переходам, обуславливает возможность протекания полимеризации ММА в присутствии данных комплексов по механизму DT в отличие от порфириновых, оксимовых и других известных комплексов кобальта, в случае которых процесс полимеризации ММА осуществляется по механизму КПЦ.

## 4.2. Комплексы переходных металлов с пространственно-затрудненным лигандами в качестве катализаторов полимеризации с переносом атома

**Циклопентадиенильные комплексы марганца с различным лигандным окружением в полимеризации метилметакрилата и стирола.** Вследствие своей доступности и невысокой стоимости каталитические системы на основе марганца как элемента, способного образовывать комплексы в разных степенях окисления и с различными лигандами, представляют несомненный интерес. Нами исследовалась активность алкеновых и кумуленилиденовых комплексов марганца **23–27** (схема 10) в процессах радикальной полимеризации ММА и СТ.

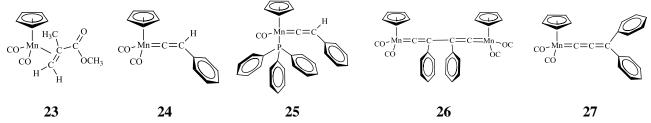


Схема 10. Структуры алкеновых и кумуленилиденовых комплексов марганца, исследованных в работе.

Выявлено, что бинарные системы на основе данных комплексов и CCl<sub>4</sub> способны инициировать полимеризацию ММА в широком температурном интервале 25–100°C (табл. 16). В отличие от использования системы на основе циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (ЦТМ) и CCl<sub>4</sub> (табл. 16) полимеризация ММА с данными комплексами протекает за более короткий промежуток времени. Влияние данных комплексов марганца на кинетику полимеризации ММА и ММХ синтезированных полимеров было изучено более детально при температуре 100°C (рис. 21 а, табл. 16). Установлено, что полимеризация с участием комплекса 23 протекает до глубокой конверсии меньше, чем за час. Скорость полимеризации ММА в присутствии комплексов 24 и 26 также высокая, но предельные степени превращения достигаются за несколько больший промежуток времени, при этом процесс протекает с выраженным автоускорением (рис. 21 а). Менее эффективны системы на основе комплексов марганца, содержащих трифенилфосфиновый и алленилиденовый лиганды (25 и 27), при этом процесс полимеризации с участием данных комплексов реализуется практически с постоянной скоростью. Следует отметить, что предложенные комплексы марганца способны инициировать полимеризацию и в отсутствие галогенуглеводородов в отличие от ЦТМ (табл. 16).

Таблица 16. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии комплексов

марганца (0.125 мол. %) при различных температурах.

Комплекс	T/°C	CCl <sub>4</sub> (мол. %)	<i>t</i> /ч	Конверсия/%	$M_{\rm n}\times10^{-3}$	Ð
23	25	0.25	50	13	-	-
23	60	0.25	10	99	428	3.0
_ <i>a</i>	80	0.25	100	9	-	-
ЦТМ		0.25	21	95	860	4.2
23		0.25	3	98	244	2.3
25		0.25	50	16	187	2.9
26		0.25	23	91	486	2.8
27		0.25	50	61	218	2.0
_ <i>a</i>	100	0.25	25	8	-	-
23		0.25	0.7	96	117	2.2
23		-	3.0	93	498	2.4
24		0.25	5.3	96	217	2.6
24		-	5.0	99	489	2.1
25		0.25	100	54	199	2.5
25		-	100	40	206	2.4
26		0.25	6	99	307	2.6
26		-	8	98	529	2.6
27		0.25	40	96	155	2.4
27		-	30	94	225	2.4

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Термическая полимеризация (без введения комплексов марганца)

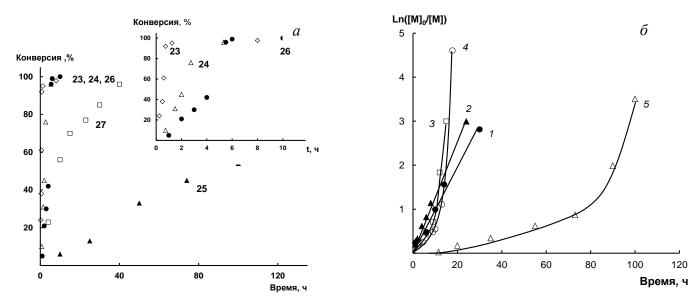


Рис. 21. (а) Интегральные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии 0.125 мол.% комплексов марганца (23 – 27) и 0.25 мол.% CCl<sub>4</sub> при 100°C. (Номера комплексов марганца указаны около кривых). (б) Зависимость  $ln([M]_o/[M])$  от времени при полимеризации ММА в присутствии 0.025 мол.% комплексов кобальта, марганца и меди, 0.25 мол.% галогенуглеводородов мол.% аминов при 70°C (кривые 1 4) И 90°C (кривая Системы:  $1 - \text{Co(ISQ-Me)}_2 + \text{CCl}_4 + \text{Bu}^t \text{NH}_2$ ,  $2 - \text{Co(ISQ-Me)}_2 + \text{ЭБИБ} + \text{Bu}^t \text{NH}_2$ , 3 - Mn(ISQ-Pri)(AP-Pri) $+CCl_4+Et_2NH$ ,  $4-(dpp-BIANCuCl)_2+CCl_4+Et_3N$ ,  $5-(dpp-BIANCuCl)_2+CCl_4+Et_2NH$ .

В табл. 16 представлены MMX синтезированных полимеров. Как и следовало ожидать, при проведении полимеризации в присутствии  $CCl_4$  — известного передатчика цепи, наблюдается снижение MM полимеров по сравнению с образцами, полученными в присутствии только комплексов марганца. Коэффициенты полидисперсности ПММА, полученных на всех указанных системах, лежат в интервале 2.0-3.1. Кривые MMP унимодальные для всех предложенных систем,

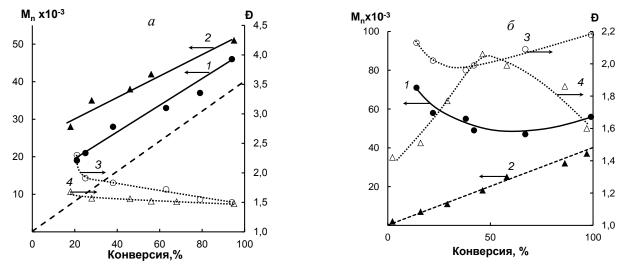
что является свидетельством реализации лишь одного механизма полимеризации. Аналогичные закономерности были выявлены при исследовании полимеризации СТ с участием комплексов марганца 23 – 25. Однако за счет существенного вклада автополимеризации СТ различие в инициирующей способности предложенных систем и их влиянии на ММХ полимеров менее выражено по сравнению с ММА. Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что как бинарные системы на основе комплексов марганца 23 – 27 и галогенуглеводородов, так и сами винилиденовые комплексы марганца и их аналоги способны *инициировать* полимеризацию ММА и СТ в широком температурном интервале.

Комплексы кобальта, марганца и меди с редокс-активными лигандами полимеризации ММА. Нами впервые предложены инициирующие системы на основе Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, Mn(ISQ-Pr<sup>1</sup>)(AP-Pr<sup>1</sup>) и (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> (схема 8) для полимеризации MMA по механизму с переносом атома (ATRP). В качестве инициаторов полимеризации исследовался широкий ряд галогенпроизводных углеводородов, среди которых наилучшей инициирующей активностью обладали CCl<sub>4</sub> и ЭБИБ. В отличие от вышеописанных комплексов марганца системы на основе металлокомплексов с редокс-активными лигандами способны к проведению полимеризации MMA в условиях ATRP. Однако сами комплексы в широком интервале температур 25 – 110°C обладают малой эффективностью инициирования. Введение аминов  $(Bu^{t}NH_{2}, Et_{2}NH, Et_{3}N, пиридин (Py) и бипиридил (Bipy)) и аскорбиновой кислоты в качестве$ активаторов значительно повышает эффективность предлагаемых Наиболее систем. эффективными активаторами для комплексов с редокс-активными лигандами оказались алифатические амины, в частности: для  $Co(ISQ-Me)_2 - Bu^tNH_2$ , для  $Mn(ISQ-Pr^1)(AP-Pr^1) - Et_2NH$ , а для  $(dpp-BIANCuCl)_2$  –  $Et_2NH$  и  $Et_3N$ . В присутствии данных систем проводилось наиболее детальное исследование полимеризации ММА.

Как видно из кинетических зависимостей полимеризации ММА в присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$ , представленных на рис.  $21\,6$ , при введении  $Bu^tNH_2$  полимеризация на бромном инициаторе протекает с более высокой скоростью по сравнению с  $CCl_4$ . Линейная зависимость  $ln([M]_o/[M])$  от времени для описываемых систем свидетельствует о том, что скорость реакции имеет первый порядок по мономеру, а концентрация радикалов роста остается постоянной в течение всего процесса. Экспериментально определенные значения  $M_n$  ПММА, полученного в присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$ + инициатор +  $Bu^tNH_2$ , несколько выше теоретически рассчитанных  $M_n$ , но при этом относительная разница между данными значениями сокращается с увеличением конверсии мономера (рис.  $22\,a$ ). Индекс полидисперсности уменьшается в процессе полимеризации (рис.  $22\,a$ ) до 1.47-1.50. Достаточно высокая полидисперсность при применении вышеперечисленных систем на основе комплекса кобальта с редокс-активными лигандами, возможно, обусловлена реализацией нескольких механизмом взаимодействия радикалов роста с указанным комплексом (см. раздел 4.1).

С целью доказательства протекания процесса полимеризации в присутствии  $Co(ISQ-Me)_2$  по контролируемому механизму синтезированы блок-сополимеры (ПММА- $\delta$ -ПС) (табл. 17). Как видно из таблицы, дополнительное количество  $ButNH_2$  позволяет увеличить как процент выделенного блок-сополимера, так и долю вошедшего в него МИ, что указывает на

непосредственное участие амина в механизме полимеризации.



**Рис. 22.** Зависимость  $M_n$  и коэффициентов полидисперсности ПММА, синтезированных в присутствии 0.025 мол.% Co(ISQ-Me)<sub>2</sub> (*a*) и (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> (*б*), 0.5 мол.% амина и 0.25 мол.% галогенуглеводородов, от конверсии. (*a*) 70°C, Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>, 1, 3 – CCl<sub>4</sub>, 2, 4 – ЭБИБ. (*б*) 70°C (кривые 1 и 3) и 90°C (кривые 2 и 4), инициатор CCl<sub>4</sub>. 1, 3 – Et<sub>3</sub>N; 2, 4 – Et<sub>2</sub>NH. Пунктиром обозначены теоретические значения  $M_n$ .

**Таблица 17.** Результаты блок-сополимеризации при  $70^{\circ}$ С в системах ПММА-макроинициаторы –  $CT^a$ .

	Иници -атор <i>t</i> /ч		Состав продукта блок-сополимеризации			Доля МИ,			Доля ПС
МИ		<i>t</i> /Ч	Гомо-	Сополимер Гомо-	лизации Блок-	вошедше-	$M_n \times$	$D^{-3}$ $D$	в блок-
			ПС/	ПММА/	сополимер/	соп./	10 '		соп./ масс. %
			масс. %	масс. %	масс. %	масс. %			Macc. 70
МИ1	CCl <sub>4</sub>	98	36	32	32	23	189	2.3	80
МИ2	ЭБИБ	150	23	36	41	26	127	2.2	72
$MИ1^{\delta}$	$CCl_4$	180	27	19	54	39	145	2.7	80
$MИ2^{\delta}$	ЭБИБ	100	9	2	89	95	74	2.0	28

<sup>&</sup>lt;sup>*a*</sup> ПММА–макроинициаторы синтезированы в присутствии 0.025 мол. % Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, 0.25 мол.% галогенуглеводородов и 0.5 мол.% Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> при температуре 70°C, МИ1 –  $M_n$ = 46000 Da, D=1.50, МИ2 –  $M_n$ = 51000 Da, D=1.47. <sup>*b*</sup> Синтез блок-сополимеров проводился при прибавлении дополнительного количества Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> (0.5 мол. %).

Наиболее детальное исследование полимеризации ММА в присутствии системы [комплекс марганца+CCl<sub>4</sub> +Et<sub>2</sub>NH] показало, что на выбранной системе процесс протекает с постоянной скоростью до 60% конверсии мономера. На глубоких степенях превращения мономера наблюдается возрастание скорости полимеризации в отличие от полимеризации на основе [Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>+CCl<sub>4</sub>+Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub>] (рис. 21  $\delta$ , кривая  $\delta$ ). При этом с увеличением степени превращения возрастает и ММ ПММА, а полидисперсность практически не изменяется и остается на уровне 1.65 на глубоких степенях превращения (табл. 18). Следует отметить, что экспериментальные значения  $\delta$ 0 полимеров существенно выше теоретически рассчитанных  $\delta$ 1. Указанные закономерности полимеризации на основе комплекса марганца свидетельствует о медленном инициировании.

Полимеризации MMA в присутствии дииминного комплекса меди (dpp-BIANCuCl) $_2$  и CCl $_4$ , а также активаторов (Et $_2$ NH и Et $_3$ N) реализуется до глубоких степеней превращения мономера (рис. 21  $\delta$ ). Однако в присутствии диэтил- и триэтиламина после достижения конверсии 50-60% процесс полимеризации резко ускоряется.

**Таблица 18.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии 0.025 мол. %  $Mn(ISQ-Pr^i)(AP-Pr^i)$ , 0.25 мол.%  $CCl_4$  и 0.5 мол. %  $Et_2NH$  при  $70^{\circ}C$ .

No	<i>t</i> /ч	Конверсия/	$M_n \times$	$M_{n meop} \times 10^{-3}$	D
П.П.	l/ 4	%	$10^{-3}$	10 <sup>-3</sup>	D
1	3	20	66	8	1.41
2	9	51	94	21	1.58
3	12	84	100	34	1.65
4	15	95	103	38	1.65

На отсутствие контроля при полимеризации ММА на системе [CCl<sub>4</sub>–(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>–  $Et_3N$ ] также указывает зависимость ММ ПММА от конверсии (рис.  $22 \, \delta$ ). Значения  $M_n$  полимеров уменьшаются с ростом степени превращения ММА, что обусловлено низкой инициирующей способностью выбранной системы на начальных

степенях превращения мономера и ее последующим возрастанием с увеличением конверсии. Отметим, что в случае третичного амина полидисперсность несколько уменьшается в ходе процесса полимеризации ММА, но на глубоких степенях превращения возрастает (рис.  $22 \, \delta$ ).

Процесс полимеризации с участием [CCl<sub>4</sub>–(dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub>+Et<sub>2</sub>NH] протекает с несколько иными закономерностями. ММ ПММА, полученного с участием  $Et_2NH$ , линейно возрастает с увеличением степени превращения мономера и при этом экспериментальные значения ММ четко согласуются с теоретическими значениями ММ для контролируемых процессов (рис.  $22 \, \delta$ ). Значения коэффициентов полидисперсности ПММА на первоначальных стадиях полимеризации достаточно низкие (~1.42), однако в течение процесса существенно возрастают, но на глубоких степенях превращения мономера снижаются до 1.60 (рис.  $22 \, \delta$ ). Таким образом, замена третичного амина на вторичный амин при полимеризации ММА в присутствии комплекса меди с редоксактивным лигандом позволяет повысить степень контроля молекулярно-массовых характеристик ПММА.

В целом системы галогенпроизводное + активатор + Co(ISQ-Me)<sub>2</sub>, Mn(ISQ-Pr<sup>i</sup>)(AP-Pr<sup>i</sup>) и (dpp-BIANCuCl)<sub>2</sub> являются либо инициирующими (схема 10, прямая реакция), либо в зависимости от природы выбранного активатора могут осуществлять полимеризацию MMA по механизму ATRP (схеме 10, обратная реакция).

$$\sim$$
  $P_n$  +  $M^n/L_m$  + amine  $\stackrel{k_{act}}{\longrightarrow}$   $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}$   $\stackrel{\bullet}{\longrightarrow}$ 

Рассматривая особенности полимеризации различных мономеров в присутствии комплексов переходных металлов с пространственно-затрудненными лигандами, следует отметить значительное влияние лигандного окружения на кинетические параметры полимеризации и ММХ получаемых полимерных материалов. Из проанализированных данных следует, что ключевую роль при этом играет не только центральный атом комплекса, но и природа лиганда. Так, в случае использования комплекса меди с дииминовым лигандом установлено, что редокс-активный лиганд снижает активность соединений меди в процессах полимеризации по механизму с переносом атома. С другой стороны, введение лигандов, способных участвовать в окислительновосстановительных процессах, позволяет рассматривать системы на основе кобальта и марганца как агенты, контролирующие полимеризацию виниловых мономеров.

## выводы

- 1. На основании экспериментальных исследований полимеризации стирола в присутствии нитроксилов имидазолинового ряда показана четкая связь эффективности алкоксиаминов и нитроксильных радикалов в процессах полимеризации по обратимому ингибированию с их пространственным и электронным строением. Установлено, что стерические затруднения, создаваемые группами в положениях 2 и 5, оказывают наибольшее влияние на скорость полимеризации стирола. Введение электроноакцепторной нитронильной группы в положения 3 и 4 приводит к протеканию полимеризации стирола в неконтролируемом режиме.
- 2. Предложен одностадийный метод генерирования *in situ* низкомолекулярных нитроксилов в процессе полимеризации стирола и метилметакрилата на основе первичных и вторичных аминов в сочетании с пероксидами, одновременно выполняющими функцию окислителя и инициатора. Разработанная методика имеет ряд преимуществ по сравнению методами обратимого ингибирования с использованием алкоксиаминов, синтезируемых *ex situ*. Достаточно высокая эффективность вторичных аминов, их низкая стоимость и коммерческая доступность являются весьма важными факторами в плане перспектив практической реализации процессов с их участием.
- 3. Проведены комплексные исследования закономерностей радикальной (со)полимеризации широкого круга мономеров (метилметакрилат, бутилметакрилат, бутилакрилат, стирол, N-винилпирролидон, акрилонитрил, высшие эфиры метакриловой кислоты и винилацетат) в присутствии спиновых ловушек как источников стабильных нитроксильных радикалов. Показано, что введение в систему нитрозосоединений и нитронов позволяет проводить синтез (со)полимеров на основе (мет)акриловых мономеров, стирола и N-винилпирролидона с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и скоростями, сопоставимыми со скоростью полимеризации на традиционных радикальных инициаторах. При этом пространственно-затрудненные высокомолекулярные нитроксильные радикалы являются более эффективными регуляторами полимеризации по сравнению с низкомолекулярными аналогами.
- 4. Предложена комплексная методика анализа строения высокомолекулярных алкоксиаминов, которая основана на сочетании подхода их модификации и термолиза с применением MALDI-TOF анализа. Разработанный способ позволил впервые установить структуру высокомолекулярных алкоксиаминов, получаемых *in situ*. Проанализирован вклад побочных процессов полимеризации, приводящих к снижению концентрации различных медиаторов полимеризации и их источников, а также выявлены причины отклонения процессов полимеризации от условий обратимого ингибирования в случае (мет)акриловых мономеров.
- 5. Разработана методика синтеза депрессорных и вязкостных присадок к дизельным топливам и нефтяным маслам на основе (со)полимеров высших эфиров метакриловой кислоты в условиях ингибирования высокомолекулярными нитроксильными радикалами, формируемыми *in situ*. Показано, что применяемый подход является весьма перспективным в плане получения стабильных к механической деструкции вязкостных присадок к минеральным маслам.
- 6. Ряд комплексов переходных металлов (меди, марганца и кобальта), содержащих в своем составе редокс-активные лиганды, впервые использован для регулирования полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования. Выявлено, что важную роль в процессе полимеризации играет не только атом металла в комплексе, но и природа лиганда. Наличие в комплексах марганца лигандов, способных участвовать в окислительновосстановительных процессах, в зависимости от условий позволяет рассматривать данные системы как инициирующие, ингибирующие и контролирующие полимеризацию метилметакрилата и стирола. Полимеризация с переносом атома в присутствии комплекса марганца, содержащего в своем составе иминобензосемихиноновый и амидофенолятный лиганды, является первым примером реализации данного механизма в присутствии производных марганца.
- 7. Показано, что в зависимости от условий инициирования полимеризация с участием иминобензосемихинонового комплекса кобальта может протекать как по механизму

вырожденной передачи цепи, так и по механизму с переносом атома. Применение данного комплекса позволяет проводить синтез полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Установлено, что наличие *о*-иминобензосемихинонового лиганда в структуре комплекса кобальта позволяет минимизировать вклад каталитической передачи цепи при полимеризации метилметакрилата в отличие от порфириновых, оксимовых и других известных комплексов кобальта. Такое изменение механизма при замене лиганда в комплексе кобальта играет важную роль в плане направленного выбора регуляторов полимеризации и повышения селективности процессов функционализации полимеров.

8. С использованием предложенных подходов генерирования стабильных нитроксильных радикалов *in situ*, а также каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами разработаны оригинальные методики получения функциональных статистических, градиентных и блок-сополимеров.

## СПИСОК <u>ОСНОВНЫХ</u> ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

- 1. <u>Колякина Е. В.</u>, Гришин Д. Ф. Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи // Успехи химии. 2009. Т.78. №6. С.579–614.
- 2. <u>Колякина Е. В.,</u> Гришин Д. Ф. От ингибиторов фенольного типа к агентам контролируемого синтеза макромолекул // Успехи химии. 2011. Т.80. №7. С.715- 736.
- 3. Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., <u>Колякина Е. В.</u> Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона // Доклады Академии наук. 1998. Т.362. №5. С.634-638.
- 4. Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., <u>Колякина Е. В.</u> Нитроны новый класс регуляторов роста полимерной цепи // Высокомолекулярные соединения. 1999. Т.41A. №4. С.609-614.
- 5. Grishin D. F., Semyonycheva L. L., <u>Kolyakina E. V.</u> 2-Methyl-2- nitrosopropane a new type of regulators of the polymer chain growth // Mendeleev communications. 1999. №6. C. 250-252.
- 6. Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., Соколов К. В., <u>Колякина Е. В.</u> Контролируемая радикальная полимеризация винилхлорида в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона // Высокомолекулярные соединения. 2000. Т.42Б. № 7. С.1263-1264.
- 7. <u>Колякина Е. В.,</u> Семенычева Л. Л., Гришин Д. Ф. Влияние добавок С-фенил-N-трет-бутилнитрона на процесс радикальной полимеризации бутилакрилата и бутилметакрилата // Высокомолекулярные соединения.—2001.—Т.43A. №12. С.2092- 2096.
- 8. Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., <u>Колякина Е. В.</u> Регулируемая полимеризация метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона и промышленных радикальных инициаторов // Журнал прикладной химии. 2001. Т.74. № 3. С483-486.
- 9. Гришин Д. Ф., Игнатов С. К., Разуваев А. Г., <u>Колякина Е. В.,</u> Щепалов А. А., Павловская М. В., Семенычева Л. Л. Экспериментальное и квантово-химическое исследование контролируемой радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т.43A. №10. С.1742-1749.
- 10. Гришин Д. Ф., Павловская М. В., <u>Колякина Е. В.</u>, Семенычева Л. Л. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии ароматических нитрозосоединений // Журнал прикладной химии. -2002. T.75. № 9. C.1500-1504.
- 11. Павловская М. В., <u>Колякина Е. В.</u>, Полянскова В. В., Семенычева Л. Л., Гришин Д. Ф. Полимеризация стирола в присутствии нитроксильных радикалов, генерируемых непосредственно в процессе синтеза полимера (*in situ*) // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. № 11. С.1909-1913.
- 12. Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., <u>Колякина Е. В.</u>, Полянскова В. В. Радикальная гомо- и сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии нитрозодурола // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т.45A. №2. С.205-210.
- 13. Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., Булгакова С. А, Мазанова Л. М., <u>Колякина Е. В.</u> Радикальная гомо- и сополимеризация стирола и акрилонитрила в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона // Высокомолекулярные соединения. − 2003. − Т.45A. − №4. − С.533-539.
- 14. <u>Колякина Е. В.</u>, Гришин Д. Ф., Семенычева Л. Л., Сазонова Е. В. Особенности контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата и бутилакрилата в присутствии дифенилнитрона // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т.46Б. №1. С.120-124.
- 15. <u>Колякина Е. В.,</u> Полянскова В. В., Лопатин М. А., Лиогонькая Т. И., Щепалов А. А., Семенычева Л. Л., Гришин Д. Ф. Влияние нитрозодурола на радикальную сополимеризацию стирола с акриловыми

- мономерами // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. №1. С.140-144.
- 16. <u>Колякина Е. В.</u>, Гришин Д. Ф. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии ди-трет-бутиламина // Высокомолекулярные соединения. –2005. –Т. 47Б. –№12. С. 2197-2202.
- 17. Гришин Д. Ф., <u>Колякина Е. В.</u>, Полянскова В. В. Синтез гомо- и сополимеров N-винилпирролидона с метилметакрилатом в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона // Высокомолекулярные соединения. 2006. Т.48A. №5. С.764-770.
- 18. Полянскова В. В., <u>Колякина Е. В.</u>, Гришин Д. Ф. Пространственно-затрудненные азотсодержащие соединения в радикальной полимеризации стирола // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. №2. С.288-293.
- 19. Гришин Д. Ф., <u>Колякина Е. В.,</u> Полянскова В. В., Гришин И. Д. Радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. №1. С.123-132.
- 20. <u>Колякина Е. В.,</u> Полянскова В. В., Гришин Д. Ф. Пространственно затрудненные алифатические амины в контролируемом синтезе полистирола // Известия Академии наук. Серия химическая. 2007. №1. С.159-164.
- 21. <u>Колякина Е. В.,</u> Полянскова В. В., Гришин Д. Ф. Особенности синтеза гомо- и сополимеров стирола в присутствии аминов пиперидинового основания и пероксидного инициатора // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т.49A. № 8. С.1471-1479.
- 22. Grishin D. F., <u>Kolyakina E. V.</u>, Pavlovskaya M. V., Lazarev M. A., Shchepalov A. A. New Nitroxide Mediators for Controlled Synthesis of Polystyrene, Poly(meth)acrylates and Their Copolymers // American Chemical Society Symposium Series. 2009. V.1024. P.95-114.
- 23. <u>Колякина Е. В.</u>, Лазарев М. А., Павловская М. В., Кирилюк И. А., Журко И. Ф., Григорьев И. А., Гришин Д. Ф. Нитроксильные радикалы имидазолинового ряда как агента псевдоживой полимеризации стирола //Известия Академии Наук. Серия химическая. 2010. №8. С.1519-1527.
- 24. Павловская М. В., <u>Колякина Е. В.</u>, Котлова Е. С., Груздева Л. Н., Гришин Д. Ф. Мономерсодержащие комплексы марганца в полимеризации метилметакрилата и стирола // Журнал прикладной химии. -2011. T.84. №10. C.1721-1728.
- 25. Смирнова Н. Н., <u>Колякина Е. В.</u>, Кулагина Т. Г., Гришин Д. Ф. Влияние молекулярной массы полистирола на его термодинамические свойства // Известия Академии Наук. Серия химическая. -2013. -№10. -C.2251-2257.
- 26. <u>Колякина Е. В.</u>, Поддельский А. И., Гришин Д. Ф. Радикальная полимеризация метилметакрилата с участием бис-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно]кобальта(II) // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2014. №4. С.987-996.
- 27. <u>Колякина Е. В.</u>, Поддельский А. И., Гришин Д. Ф. Пространственно-затрудненный оиминобензосемихиноновый комплекс кобальта в полимеризации виниловых мономеров // Высокомолекулярные соединения. – 2014. – Т.56Б. – №5. – С.468-479.
- 28. <u>Колякина Е. В.</u>, Овчинникова Ю. Э., Гришин И. Д., Поддельский А. И., Гришин Д. Ф. Полимеризация метилметакрилата с участием о-иминобензосемихинонового комплекса кобальта: определение константы передачи цепи // Кинетика и катализ. -2015. -T.56. -№3. -C.268-276.
- 29. Kolyakina E. V., Grishin I. D., Poddel'sky A. I., Grishin D. F. Mechanistic studies of methyl methacrylate polymerization in the presence of cobalt complex with sterically-hindered redox-active ligand // Journal of Polymer Research. 2016. V.23. №.11. Номер статьи: 222. DOI: 10.1007/s10965-016-1114-2.
- 30. <u>Колякина Е. В.,</u> Груздева Л. Н., Крейдлин А. З., Штельцер З. А., Гришин Д. Ф. Комплексы марганца с различным лигандным окружением в полимеризации метилметакрилата и стирола // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2017. № 6. С.1078-1087.
- 31. <u>Колякина Е. В.,</u> Груздева Л. Н., Поддельский А. И., Гришин Д. Ф. Комплексы кобальта и марганца с редокс-активными лигандами в полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата // Известия Академии наук. Сер. химическая. −2017. №9. С.1650-1659.
- 32. <u>Kolyakina E. V.</u>, Grishin I. D., Gruzdeva L. N., Grishin D. F. Polymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile in the presence of copper BIAN complex // Iranian Polymer Journal. − 2018. − V.27. − №8. − P. 599-609.
- 33. <u>Колякина Е. В.,</u> Алыева А. Б., Сазонова Е. В., Щепалов А. А., Гришин Д. Ф. Эффективность низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов в синтезе полистирола // Известия Академии наук. Сер. химическая. − 2019. − №8. − С.1585-1598.